

ISSN 0375-9520



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV  
ВЫП. 3(87)  
Сентябрь 1987

ТАРТУ

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XXIV  
ВЫП. 3(87)  
Сентябрь 1987

ТАРТУ

Редакционная коллегия:

В.А. Пальм (отв. редактор)

В.И. Минкин

А.Ф. Попов

И.А. Коппель

М.М. Карельсон

Arh.

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

9926

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Статья должна быть написана с краткостью, совместимой с ясностью изложения, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.
2. Текст должен быть напечатан на белой бумаге стандартного формата через 1,5 интервала с одной стороны листа и занимать вместе с рисунками и таблицами площадь в пределах 15,5 см по горизонтали и 23,5 см по вертикали. Статья должна быть напечатана на машинке с тщательно очищенным шрифтом, печать должна быть четкой и контрастной, но не слишком жирной. На первой странице статьи следует оставить сверху два пустых ряда для названия сборника, а название статьи следует писать, отступив 6 см сверху от начала листа.
3. Математические символы, напр.  $\log$ ,  $\max$ , а также химические элементы и латинские названия журналов, книг и т.д. вписываются по возможности на машинке.
4. Для каждого рисунка необходимо оставить место среди текста над соответствующей подписью. Рисунки следует прилагать четко выполненными на миллиметровой бумаге в масштабе 2:1 по отношению к оставленному в тексте месту. Рисунки прокумеровать.
5. Каждая работа должна сопровождаться направлением учреждения, в котором она выполнена, двумя рецензиями и актом экспертизы.
6. Сборник издается на двух языках -- русском и английском; поэтому необходим идентичный русскому текст статьи на английском языке.
7. В английском варианте статьи:
  - а) в цифрах вместо занятой следует ставить точку (напри-



мер, I0.5 вместо I0,5);

б) в заголовке статьи, а также в списке литературы, перед последней фамилией ставится "and", если число авторов больше двух, то перед "and" ставится запятая, все слова в заголовках (например, таблиц) пишутся с большой буквы;

в) следует придерживаться американской транскрипции слов, допускающих разнонаписание (например, "ionization", а не "ionisation", "center", а не "centre", "behavior", а не "behaviour" и т.д.).

8. Ссылки на литературные источники даются в соответствии с правилами "Chemical Abstracts".

9. При ссылках в английском варианте статьи на выпуски настоящих сборников, вышедших до 1975 г., название сборника следует писать в виде "Reakts. sposobn. organ. soedin.", после 1975 г. — "Organic Reactivity".

10. Авторы, испытывающие затруднения при переводе на английский язык, могут обратиться за помощью в редакцию.

УДК 541.12

Ab initio SCF LCAO MO РАСЧЕТЫ МОЛЕКУЛ.

УІ. Влияние сольватационных взаимодействий на  
строение и основность анионов ОН-кислот

И.А. Коппель

Лаборатория химической кинетики и катализа, Тартуский  
госуниверситет, 202400 Тарту, СССР

Поступило 26 августа 1987 г.

Посредством модельных неэмпирических расчетов (супермолекулярный подход, STO-3G базис, полная оптимизация геометрии методом градиентов) исследовано влияние специфической сольватации на энергетические и структурные характеристики анионов  $XO^-$ , их протонированных форм  $XOH$  и соответствующих гидратов  $XO^- \dots nH_2O$  и  $XOH \dots nH_2O$  (где  $n \leq 3$ , а  $X = H, Me, Et, i-Pr, t-Bu, F, NO, O^-, N_2N, CH_2F, CF_3, CF_3CH_2, (CF_3)_2CH, (CF_3)_3C, Me_3N^+, NO_2, ClO_3$  и  $^3C(H) = C(H)NO_2$ ).

Специфическая сольватация соединений указанного типа вызывает существенные изменения как в их геометрии и энергетике, так и в распределении зарядов. В результате постепенного присоединения молекул воды к депротонированной и протонированной формам основания существенно меняется относительная чувствительность конкретной реакционной серии к эффектам заместителей. Другими словами, под влиянием межмолекулярных взаимодействий могут существенно меняться как интенсивность, так и направленность внутримолекулярных взаимодействий.

Показано, что в использованном приближении газофазная основность анионов  $XO^-$  должна быть около 2,2 раз более чувствительной к эффектам строения, чем основность их тригидратов, в то время, как сравнение экспериментально измеренных основностей в газовой фазе (ГФ) и в воде как растворителе приводит к трехкратному спаду этой характеристики.

Вопреки широко распространенному мнению установлено (3-21G<sup>II</sup> базис), что молекулы ДМСО способны образовывать стабильные сольватационные комплексы с анионами типа  $F^-$  и  $OH^-$ . В частности для последнего аниона расчетная энергия комплексообразования составляет 24,3 ккал/моль. В приложении приведена информация о геометрии и распределении электронной плотности для 95 нейтральных частиц, анионов и их гидратационных комплексов.

Модельные неэмпирические расчеты влияния специфической сольватации на энергетику и структуру ионов и нейтральных молекул различных классов в приближении т.н. подхода "супер-молекулы" иногда приводят к результатам<sup>I--7</sup>, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом.

Как по степени адекватности результатов, так и по распространенности в литературе доминируют прежде всего ДКАО МО расчеты сольватационных комплексов относительно маленьких нейтральных молекул и положительных ионов<sup>8--II</sup>.

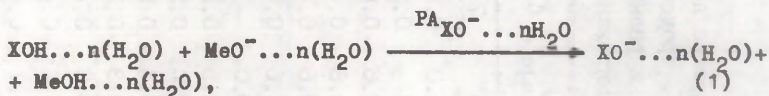
Ввиду гораздо большей актуальности проблемы учета корреляционных эффектов расчеты структуры и энергетики сольватационных комплексов анионов значительно менее распространены.

На различных уровнях одноэлектронного приближения, а тем более в рамках схем, учитывающих поправку за счет корреляционной энергии, рассмотрено лишь весьма ограниченное число малых анионов и их сольватационных (гидратационных) комплексов<sup>4--6, 9--I4</sup>.

Анализ накопленных результатов показывает<sup>4, 9</sup>, что нередко неэмпирическая квантовохимическая теория даже на примитивном ST0-3G уровне способна предсказать основные законо-



мерности влияния специфической сольватации на строение сольватационных комплексов и на энергетику процессов переноса протона, протекающих с их участием. В связи с этим нами предпринята попытка\* систематического исследования посредством модельных неэмпирических расчетов в приближении модели супермолекулы влияния специфической сольватации на энергетические и структурные параметры частиц, участвующих главным образом в следующих превращениях:



где  $n \leq 3$ , а  $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{HO}, \text{O}^-, \text{NH}_2, \text{CF}_3\text{CH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{CH}, (\text{CF}_3)_3\text{C}, \text{Me}_3\text{N}, \text{NO}_2, \text{CF}_3, \text{ClO}_3, \text{MeCO}, \text{C}(\text{H}) = \text{C}(\text{H})\text{NO}_2$ .

Геометрии нейтральных молекул, анионов и их гидратационных комплексов находились, используя полную оптимизацию как длин связей, так и валентных и конформационных углов. Для вычислений использовались системы программ Гауссиан-80<sup>19</sup> и Гауссиан-82<sup>20</sup> в минимальном (STO-3G) базисе. Основные результаты вычислений приведены в табл. 1—3. Некоторые характерные черты энергетики и геометрии молекул, ионов и соответствующих сольватационных комплексов представлены в Приложении (см. также работы<sup>15—17</sup>).

Для сравнения проведены также модельные расчеты (базисы: STO-3G, 3-21G и 3-21G<sup>III</sup>) влияния специфической сольватации на строение и энергетику сольватационных комплексов диметилсульфоксида с некоторыми анионами ( $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) и нейтральными молекулами ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Основные результаты указанных расчетов представлены на рис. 1.

\* Некоторая часть полученных результатов нашла отражение в работах<sup>15—18</sup>.



Таблица I

Полные энергии  $E_{\text{tot}}$  (STO-3G базис, атомные единицы), участвующие в равновесии (I) негидратированных ( $n=0$ ) нейтральных молекул XOH, анионов  $\text{XO}^-$ , сродства к протону последних (в ккал/моль,  $\text{PA}_{\text{calc}}$  — расчет,  $\text{PA}_{\text{exp}}$  — эксперимент) и разницы суммарных зарядов ( $\Delta q$ ) на реакционном центре в протонированной и депротонированной формах основания<sup>a</sup>

X		$-E_{\text{tot}}(\text{XOH})$	$-E_{\text{tot}}(\text{XO}^-)$	$\text{PA}_{\text{calc}}$	$-\Delta \text{PA}_{\text{calc}}$	$\Delta q$	$\text{PA}_{\text{exp}}$	$-\Delta \text{PA}_{\text{exp}}$
I	2	3	4	5	6	7	8	9
1.	H	74.9659	74.0650	565	-36.0	0.600	390.8	-11.6
2.	Me	113.5492	112.7064	529	0	0.537	379.2	0
3.	Et	152.1331	151.2960	526.4	+2.6	0.600	376.1	3.1
4.	i-Pr	190.7165	189.8840	522.2	6.8	0.490	374.1	5.1
5.	t-Bu	229.2994	228.4720	519.4	9.6	0.475	373.3	5.9
6.	F	172.3742	171.5531	515.4	13.6	0.600	-	-
7.	HO	148.7650	147.9366	520.0	9.0	-	367.9	11.3
8.	$\text{O}^-$	147.9366	146.6230	824.5	-295.5	0.571	-	-
9.	$\text{H}_2\text{N}$	129.2631	128.4265	521.6	7.4	0.58	-	-
10.	$\text{CH}_2\text{F}$	211.0080	210.1961	509.6	19.4	0.55	-	-
11.	$\text{CF}_3$	405.9571	405.2064	470.7	58.3	0.512	348	-
12.	$\text{CF}_3\text{CH}_2$	444.5136	443.7170	500.0	29.0	0.490	364.4	14.8
13.	$(\text{CF}_3)_2\text{CH}$	775.4753	774.7108	479.9	49.1	0.470	347.9	31.3
14.	$(\text{CF}_3)_3\text{C}$	1106.3866	1105.6731	447.9	81.1	0.452	334.3	44.9

Продолжение таблицы I

I	2	3	4	5	6	7	8	9
15. $\text{Me}_3\text{N}^+$		245.4341	244.8884	342.5	186.5	0.517	235	144.2
16. $\text{NO}_2$		275.6585	274.9690	432.8	96.2	0.460	324.6	54.2
17. $\text{NO}$		201.9156	201.1640	471.3	57.7	-	338.3	40.9
18. $\text{ClO}_3$		749.9337	749.2985	398.0	131.0	0.354	280	99.2
19. $\text{CN}$		165.5112	164.8060	442.7	86.3	-	-	-
20. $\text{MeCO}$		224.9102	224.0483	478.2	50.8	0.414	350.9	28.3
21. $\text{CF}_3\text{CO}$		517.1805	516.4620	451.0	78.0	0.450	325.7	53.5
22. $\text{HCO}$		186.2179	185.4563	478.0	51.0	0.458	347.6	31.6
23. $\text{Ph}$		300.9872	301.7280	465.0	64.0	0.393	351.4	27.8
24. $\text{O}_2\text{NC(H)=C(H)}$		350.9400						

а -- Основные черты геометрии рассмотренных частиц представлены в работе и в Приложении.  
 См. также 15.

Таблица 2

Неэмпирический расчет энергий и распределения зарядов для сольватационных комплексов, участвующих в равновесии (I)<sup>a, б</sup>

		XO <sup>-</sup> ...НОН			XОН...ОН <sub>2</sub>					
		-E <sub>tot</sub>	E <sub>НВ</sub> (XO <sup>-</sup> )	Δ1	-E <sub>tot</sub>	E <sub>НВ</sub> (XОН)	Δ2	ΔE <sub>НВ</sub>	PA <sub>XO<sup>-</sup>...НОН</sub>	Δq <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	H	149.1432	70.5	-	149.9398	5.9	-	64.6	500	-
2.	Me	187.7489	48.1	0.290	188.5251	6.3	0.051	41.8	487.2	0.393
3.	Et	226.3342	45.4	0.291	227.1076	5.4	0.048	39.0	485.5	0.394
4.	i-Pr	264.9188	43.2	0.281	265.6888	4.0	0.068	39.2	483.3	0.390
5.	t-Bu	303.5023	39.2	0.266	304.2702	3.1	0.061	36.1	482.0	0.376
6.	F	246.5971	49.0	0.290	247.3540	8.7	0.068	40.3	472.6	0.427
7.	HO	222.9766	46.1	0.282	223.7430	7.6	-	38.9	481.1	0.282
8.	O <sup>-</sup>	222.0016	(259) <sup>B</sup>	0.53	222.9766	46.5	-	(212.5) <sup>B</sup>	613	-
9.	H <sub>2</sub> N	203.4679	47.4	0.294	204.2406	7.3	-	40.1	485.0	-
10.	CF <sub>3</sub>	480.2163	27.6	0.182	480.9410	11.3	0.082	16.3	454.6	0.418
11.	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	518.7423	37.3	0.252	519.4934	7.8	-	29.5	471.4	0.407
12.	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	849.7210	27.8	0.200	850.4560	9.3	0.069	18.5	461.4	0.411
13.	(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	1180.6723	20.9	0.154	1181.3701	11.0	0.061	9.9	438.0	0.384
14.	Me <sub>3</sub> N <sup>+</sup>	319.8782	15.0	0.124	320.4200	12.6	0.139	2.4	340.1	0.419
15.	ClO <sub>3</sub>	824.2840	12.3	0.086	824.9309	19.6	0.145	-7.3	400.1	0.294



Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
16.	$\text{NO}_2$	349.9690	19.6	-	350.6480	14.8	-	+4.8	428.0	0.412
17.	$\text{MeCO}$	299.0538	25.3	0.108	299.7875	9.4	0.069	15.9	460.5	0.383

а -- Приведены полные энергии ( $E_{\text{tot}}$ , атомные единицы, STO-3G базис) соответствующих гидратационных комплексов, энергии комплексообразования (в ккал/моль) между молекулой воды и анионом  $\text{XO}^-$  (4 графа) или между молекулой воды и нейтральной частицей  $\text{XOH}$  (графа 7),  $\Delta E_{\text{HB}} = E_{\text{HB}}(\text{XO}^-) - E_{\text{HB}}(\text{XOH})$  (см. графу 9, в единицах ккал/моль), сродства к протону (ккал/моль) моногидратов аниона  $\text{XO}^-$  (графа 10). Остальные обозначения см. в тексте.

б -- Основные черты геометрии рассмотренных частиц представлены в Приложении и в работе<sup>15</sup>.

в -- Происходит полный перенос протона от молекулы воды на основание  $\text{O}_2^{2-}$ .

Таблица 3

Неэмпирический расчет (STO-3G базис) полных энергий ( $E_{\text{tot}}$ , а.е.) гидратационных комплексов (для  $n=3$ ), участвующих в равновесии (I), энергий комплексообразования (к ккал/моль)  $\text{XO}^-$  и  $\text{XOH}$  с тремя молекулами воды,  $E_{\text{HB}}(\text{XO}^-)$  и  $E_{\text{HB}}(\text{XOH})$ . Величины в 5 и 8 графах характеризуют перенос заряда от  $\text{XO}^-$  или  $\text{XOH}$  на молекулы воды (в единицах заряда электрона), величины  $\text{PA}(\text{XO}^-\dots n(\text{H}_2\text{O}))$  и  $\Delta\text{PA}(\text{XO}^-\dots n(\text{H}_2\text{O}))$  даны в единицах ккал/моль<sup>a</sup>

X	$\text{XO}^-\dots n(\text{H}_2\text{O})$			$\text{XOH}\dots n(\text{H}_2\text{O})$			$\Delta 2$	$\Delta E_{\text{HB}}$	$\text{PA}(\text{XO}^-\dots n(\text{H}_2\text{O}))$	$\Delta q_{\text{H}_2\text{O}}$
	$-E_{\text{tot}}$	$E_{\text{HB}}(\text{XO}^-)$	$\Delta 1$	$-E_{\text{tot}}$	$E_{\text{HB}}(\text{XOH})$					
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1. H	299.1779	135.1			299.8860	14.1		121.0	444.5	
2. F	396.6085	99.0	0.401		397.3115	24.9	0.120	74.1	441.3	0.387
3. Me	337.7647	79.3	-		338.4770	18.8	0.100	60.5	447.1	-
4. $\text{CF}_3$	630.2086	65.6	0.356		630.9010	29.0	0.158	36.6	434.6	0.360
5. $\text{Me}_3\text{N}^+$	469.8340	30.1	0.328		470.3670	22.1	0.268	8.0	334.5	0.33
6. $\text{ClO}_3$	1049.2292 <sup>b</sup>	42.2 <sup>b</sup>	0.26 <sup>b</sup>		974.8962	41.8	0.290	0.4	397.3	-
					1049.8390 <sup>b</sup>	26.2 <sup>b</sup>			382.8 <sup>b</sup>	-
7. Et	376.3509	101.3	0.467		-	-	-	-	-	-
8. Ph	525.9664	50.8			526.6577	19.7	-	31.1	433.9	+13.4

### Продолжение таблицы 3

- а — Для остальных обозначений см. текст или табл. I и 2. В монофункциональных анионах 3 молекулы воды присоединены к неподеленным парам кислорода (см. Приложение и рис. 5, и из работы<sup>15</sup>), в случае ХОН-форм сольватация осуществляется тримером воды, который своим центральным атомом кислорода присоединен к атому водорода ХОН. Геометрию частиц см. в Приложении и в работе<sup>15</sup>.
- б — Для  $n=4$ ;  $\text{ClO}_4^-$  сольватирован четырьмя молекулами воды (одна молекула воды на каждый атом кислорода  $\text{ClO}_4^-$ -группы). Хлорная кислота сольватирована в данном случае тремя молекулами воды через кислородные атомы  $\text{ClO}_3$  группы и одной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$  через Н-атом ОН-связи кислоты. Приведенные для  $\text{X}=\text{ClO}_3$  в 6 по II графиках цифры предполагают гидратацию хлорной кислоты тримером воды через водородную связь между последним и ОН-группы кислоты.

### Обсуждение результатов

Анализ результатов модельных неэмпирических квантово-химических расчетов влияния как специфической сольватации (настоящая работа, а также источники<sup>1, 8, 15, 17, 18</sup>), так и неспецифической сольватации<sup>21</sup> на строение и энергетику ионов и нейтральных молекул различных классов показывают, что в обоих случаях переход несольватированной в газовой фазе частицы в раствор сопровождается существенными изменениями как в структуре (длины связей, изменение эффективного радиуса реагирующей частицы и т.д.), так и в распределении зарядов. Особенно заметными такие изменения являются в случае ионных молекул. В частности, по данным настоящей работы (см. Приложение), виден эффект постепенного добавления молекул воды к некоторым анионам (алкоксид-ионы, перхлорат и т.д.) и их сопряженным кислотам АН в газовой фазе. Видно (см. табл. 2 и 3), что в общем случае гидратация аниона сопровождается переносом заряда как от атома кислорода — центра основности аниона, так и от последнего как целого на молекулу воды. При этом степень переноса ( $\Delta 1$ ) заряда от



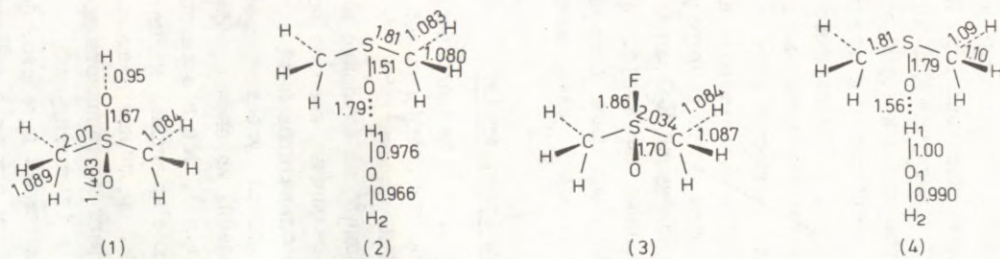


Рис. 1. Неэмпирический расчет (система Гауссиан-82) энергии комплексообразования  $\Delta E$ .

- (1) -- между молекулой  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и анионом  $\text{OH}^-$  (3-21G<sup>ж</sup> базис);  $\angle(\text{OSO}) = 108.55^\circ$ ,  $\angle(\text{SOH}) = 103.3^\circ$ ;  $E_{\text{tot}} = -623.7540$  а.е.,  $E_{\text{tot}}(\text{DMSO}) = -548.8467$  а.е.,  $E_{\text{tot}}(\text{OH}^-) = -74.8686$  а.е.;  $\Delta E = 24.3$  ккал/моль;
- (2) -- между молекулами  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (3-21G<sup>ж</sup> базис);  $\angle(\text{CSO}) = 103.5^\circ$ ,  $\angle(\text{SOH1}) = 109.9^\circ$ ,  $\angle(\text{H1OH2}) = 107.6^\circ$ ;  $E_{\text{tot}} = -624.4420$  а.е.,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}) = -75.5860$  а.е.;  $\Delta E = 5.9$  ккал/моль;
- (3) -- между молекулой  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и  $\text{F}^-$ -анионом (STO-3G базис);  $\angle(\text{FSO}) = 86.0^\circ$ ,  $\angle(\text{FSC}) = 131.0^\circ$ ;  $q_{\text{F}} = -0.496$ ,  $q_{\text{S}} = 0.368$ ,  $q_{\text{O}} = -0.513$ ,  $q_{\text{C}} = -0.3103$ ,  $E_{\text{tot}} = -642.8470$  а.е.,  $E_{\text{tot}}(\text{DMSO}) = -545.1921$  а.е.,  $q_{\text{O}} = -0.372$ ,  $q_{\text{S}} = 0.4063$ ,  $q_{\text{C}} = -0.2687$ ,  $E_{\text{tot}}(\text{F}^-) = -97.6133$  а.е.;  $\Delta E = 26.1$  ккал/моль.  
 между молекулой  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и  $\text{HF}$  (STO-3G базис, на рис. I не указано);  $E_{\text{tot}} = -643.7841$  а.е.,  $E_{\text{tot}}(\text{HF}) = -98.5729$  а.е.,  $q_{\text{S}} = 0.442$ ,  $q_{\text{C}} = -0.267$ ,  $q_{\text{O}} = -0.368$ ,  $q_{\text{H}}(\text{HF}) = 0.212$ ,  $q_{\text{F}} = -0.316$ ,  $\Delta E = 12.1$  ккал/моль;
- (4) -- между молекулами  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (STO-3G базис):  $\angle(\text{CSO}) = 103.5^\circ$ ,  $\angle(\text{SOH1}) = 103.61^\circ$ ,  $\angle(\text{H1OH2}) = 101.0^\circ$ ,  $q_{\text{O}_1} = -0.4073$ ,  $q_{\text{O}} = -0.379$ ,  $q_{\text{S}} = 0.444$ ,  $q_{\text{C}} = -0.2658$ ,  $q_{\text{H}_1} = 0.202$ ,  $q_{\text{H}_2} = 0.1205$ ,  $E_{\text{tot}} = -620.1725$  а.е.,  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2\text{O}) = -74.9659$  а.е.,  $\Delta E = 9.1$  ккал/моль.  $\mu = 5.7$  D

иона на молекулы воды зависит как от природы иона, так и от числа молекул растворителя в гидратной оболочке последнего. Так, например, согласно расчету, заряд на атоме кислорода  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  аниона ( $-0.625$ ) уменьшается при добавлении первой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  до  $-0.515$  заряда электрона (см. Приложение, № 30, 32). При последующей гидратации еще двумя молекулами воды абсолютное значение этого заряда падает уже до  $-0.468$ , а при протонировании станет равным  $-0.300$  зарядов электрона (см. Приложение № 34 и 30). Гораздо меньше изменение (уменьшение) заряда, например, в случае гидратации ацетат-иона,  $\text{CF}_3\text{O}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{CO}^-$ ,  $\text{Me}_3\text{NO}$  (Приложение № 43, 45, 47, 53, 55, 57, 59, 67--70, 75--79) и особенно в случае фенолят- и перхлорат-ионов (Приложение № 82--84, 87), отличающихся значительной внутренней делокализацией заряда и относительно низкой основностью. С другой стороны, "гидратация" супероснования  $\text{O}_2^{2-}$  сопровождается полным переносом заряда от последнего на молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  и полным переносом протона на основание (т.е.  $\text{O}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOO}^- + \text{HO}^-$ ) (см. табл. 2, № 8 и Приложение № 17). Весьма заметным является также перенос заряда в случае маленьких (жестких) одноатомных анионов. Так, для  $\text{F}^-$  (STO-3G расчеты) величина  $\Delta_1$  переноса отрицательного заряда на молекулу воды (Приложение, № 95) составляет 0.466 единицы электрона, а на молекулу  $\text{DMCO}$  (рис. I, № 3) даже 0.504 единицы электрона. При ионном протонировании отрицательный заряд на атоме F падает от  $-1$  до  $-0.209$  а.е., т.е. на 0.791 единицы заряда электрона. (Приложение, № 94).

Указанный переход отрицательного заряда от аниона на молекулы воды в свою очередь результируется на увеличении его на атомах кислорода  $\text{H}_2\text{O}$ . Поскольку "утечка" отрицательного заряда с анионного или анионноподобного ( $\text{Me}_3\text{NO}$ ) основания на молекулы растворителя происходит не только от самого центра основности (в данном случае -- от атома кислорода), но и от заместителя, то брутто-эффект переноса отрицательного заряда от аниона как целого на молекулы растворителя гораздо больше, находясь, как правило, в пределах от  $-0.15$  до  $-0.35$  единиц заряда электрона (см. табл. 2 и 3, величины  $\Delta_1$ ). Для алкилзамещенных алкоксид-анионов и  $\text{RO}^-$



величина  $\Delta_1$  в большинстве случаев  $-0,25$  —  $-0,30$ , в то время как для перфторпроизводных  $((\text{CF}_3)_3\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{O}^-$ )  $-0,15 \geq \Delta_1 \geq -0,20$ , для  $\text{ClO}_4^-$   $\Delta_1 = -0,09$ , для  $\text{CH}_3\text{COO}^-$   $\Delta_1 = -0,108$ , а для  $\text{O}_2^{2-}$   $\Delta_1 = -0,53$ . Из табл. 3 видно, что при сравнимых условиях абсолютная величина степени переноса заряда  $\Delta_1$  увеличивается по мере увеличения числа молекул воды, сольватирующих анион. Так, при  $n = 3$  величина  $\Delta_1$  для  $\text{X} = \text{CF}_3, \text{F}$  и  $\text{Et}$  составляет, соответственно,  $-0,36$ ,  $-0,40$  и  $-0,467$  единицы. Однако для внутренне более стабилизированного аниона,  $\text{ClO}_4^-$  величина  $\Delta_1$  увеличивается гораздо более умеренно, достигая при  $n=4$  лишь величины  $-0,26$  единиц заряда электрона (см. также Приложение, № 87).

Естественно, что глядя "со стороны растворителя", эффект переноса отрицательного заряда от аниона на молекулы растворителя эквивалентен частному переносу положительного заряда от последних (в частности, от молекул воды) на растворенную частицу, т.е. в случае протонодонорного растворителя частичной протонизации последней.

Эффект сравнимой интенсивности переноса заряда был недавно предсказан<sup>1</sup> и для процесса гидратации положительно заряженных ионов  $\text{RNH}_3^+$ . (см. также Приложение, № 7).

Иницируя межмолекулярный перенос заряда между растворенным веществом и молекулами растворителя, сольватационные взаимодействия эффективно (вплоть до выключения) конкурируют<sup>8, 15, 17, 18</sup> с механизмами внутримолекулярной (посредством взаимодействий различной природы (индукционные и поляризационные взаимодействия, резонанс, гиперконъюгация и т.д.)) стабилизации или дестабилизации растворенных частиц.

Действительно, из Приложения видно, что, как правило, из-за действия указанных внутримолекулярных механизмов (в частности, анионной гиперконъюгации<sup>22-24</sup>) в алкоксид-ионах плины  $\text{C}-\text{O}$  связи в непосредственной близости к центру протонирования короче, плины  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$  связей в  $\alpha$ -положении и  $\text{C}-\text{F}$  связей в  $\alpha$  и  $\beta$ -положениях длиннее, чем в соответствующих протонированных формах  $\text{XOH}^*$ .

\* Сказанное верно и в случаях рассмотрения депротонированных форм аминов, меркаптанов и алканов<sup>22-24</sup>.

В свою очередь, из Приложения видно, что сопровождающего сольватации  $\text{XO}^-$  переносу отрицательного заряда на молекулы воды и эквивалентно этому процессу частичного переноса протона от последних на растворенное вещество сопровождают и весьма значительные изменения в геометрии ионов.

Видно, что уже добавление первой молекулы воды растягивает (см. Приложение) длину связи  $\text{C}-\text{O}$  в большинстве анионах  $\text{XO}^-$  от  $\approx 1,30 \text{ \AA}$  до  $1,35-1,41 \text{ \AA}$ , что близко к расчетной (и экспериментальной) длине ( $1,43 \text{ \AA}$ ) этой связи в полностью протонированном анионе, т.е. в молекуле  $\text{XOH}$ . В свою очередь, гидратация алкоксид-иона также сопровождается укорочением  $\alpha-\text{C}-\text{C}$ ,  $\alpha-\text{C}-\text{H}$  и  $\alpha-\text{C}-\text{F}$  связей (Приложение, № 23—62 и др.). Постепенное добавление дополнительных молекул воды вызывает уже гораздо меньшее увеличение длин этих связей, которые станут практически неотличимыми от таковых в молекулах типа  $\text{XOH}$ .

Качественно иная ситуация наблюдается для  $\text{HO}^-$ -аниона и других (относительно маленьких) анионов ( $\text{FO}^-$ ,  $\text{NOO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{NO}^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  и др.), содержащих электродонорную группу в непосредственной близости к центру протонирования и неспособных к внутримолекулярной стабилизации посредством механизма, характерному взаимодействию донорного центра реакции с электроноакцепторным заместителем (см. предыдущую работу)\*.

Геометрия указанных анионов относительно нечувствительна к добавкам молекул воды (наблюдается некоторое уменьшение длины связи  $\text{X}-\text{O}^-$ , где  $\text{X} = \text{F}, \text{NO}, \text{H}_2\text{N}, \text{O}^-$  и  $\text{N}$ ), хотя и происходит значительное перераспределение заряда между растворенным веществом и молекулами растворителя (см. Приложение). Из рис. 1 видно, что эта тенденция соблюдается и в случае сольватации  $\text{OH}^-$  иона (длина  $\text{OH}$ -связи в этом ионе  $1,029 \text{ \AA}$ , 3-21G базис) молекулой  $\text{DMCO}$ . Ясно, что наряду с использованием межмолекулярных сольватационных взаимодействий для вклю-

\* Естественно, что изменение качественного и количественного распределения электронной плотности в ионе или молекуле должно привести и к существенным изменениям в интенсивности внутримолекулярных взаимодействий типа заряд-заряд, заряд-диполь, диполь-диполь и ион-индуцированный диполь (см. ниже).



чения или выключения резонансных или гиперконъюгационных механизмов внутримолекулярной стабилизации или дестабилизации частицы, аналогичные характерные изменения в геометрии и энергетике последней могут быть достигнуты также (или даже в первую очередь) чисто "внутримолекулярным" способом, например, выбором конформаций, в которых не могут взаимодействовать друг с другом по указанным механизмам, например, из-за нарушения условия их копланарности<sup>22</sup>. В этом смысле типичным является случай аниона  $O_2NC(H) = C(H)O^-$  (см. Приложение, № 91). Видно, что большинство элементов геометрии этого аниона в случае перпендикулярной конформации ( $NO_2$ -группа повернута на  $90^\circ$  относительно  $OC(H)CH$  плоскости) похожи на те, которые соответствуют гидратированной на  $O^-$  (акцептором Н-связи является алкоксидный атом кислорода) этого же аниона (Приложение, № 93) в случае копланарности  $NO_2$ -группы и  $OC(H)CH$  плоскости. Сказанное в равной мере правомочно также в случае ряда других систем, рассмотренных в настоящей работе, в случае которых интенсивность внутримолекулярной стабилизации или дестабилизации по механизму отрицательной гиперконъюгации или дипольных взаимодействий может существенно зависеть от конформации (гош-транс(цис) ориентация  $OH$ -группы в спиртах  $XOH$  относительно отдельных электроотрицательных (F) электропозитивных или Н-атомов в заместителе и т.д.\*).

Результаты настоящей работы (см. Приложение, 6, II, I2, 28, 29, 33, 42, 46, 48, 56, 60, 66 и др.) подтверждают предположение<sup>1, 8, 15-18</sup>, что геометрия нейтральных молекул  $XOH$  существенно меньше зависит от наличия молекул растворителя, чем геометрия ионных частиц.

Специфическая сольватация (гидратация) или (в предельном случае) полная протонизация  $XO^-$  должны сопровождаться уменьшением отрицательного заряда на центре протонирования

\* В Приложении для  $XOH$  приведены данные для наиболее стабильных конформаций. Более подробный анализ влияния взаимной ориентации составных частиц молекул и ионов на интенсивность и наличие внутримолекулярных механизмов их стабилизации или дестабилизации можно найти в обзоре Радома<sup>22</sup>.



и меньшей доступностью свободных электронных пар атома кислорода в их стабилизирующем или дестабилизирующем взаимодействии последнего с групповыми орбиталями электроноакцепторных (напр.,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\text{NO}_2$  и др.), алкильных ( $\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$  и др.) или потенциально электронодонорных ( $\text{HO}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{NH}_2$  и др.) заместителей. Поэтому естественно, что в гидратированных или протонированных формах  $\text{XO}^-$  процессы вышеупомянутой внутримолекулярной стабилизации посредством анионной гиперконъюгации или каких-нибудь других механизмов, включающих внутримолекулярное перераспределение зарядов, взаимодействие орбиталей и т.д., выражены относительно слабее, чем в соответствующих депротонированных, специфически несольватированных формах  $\text{XO}^-$ . Поэтому и неудивительно, что геометрия нейтральных полярных молекул  $\text{XOH}$  существенно меньше зависит от наличия молекул растворителя. Однако опять происходит ощутимое перераспределение заряда между сольватированными частицами и молекулами растворителя (воды). Направление процесса перекачки заряда от нейтральных электронодонорных кислот  $\text{XOH}$  (напр.,  $\text{XOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HClO}_4$  и т.д.)<sup>15, 17</sup> или от протонированных форм нейтральных оснований (напр.,  $\text{XNH}_3^{+1}$ ,  $\text{Me}_3\text{NON}^+$ )<sup>15</sup> противоположно тому, что имело место при рассмотрении последствий гидратации анионов.

В результате перераспределения заряда в данном случае наблюдается брутто-эффект переноса положительного заряда  $\Delta_2$  (0.05—0.15 единиц заряда электрона от частиц типа  $\text{XOH}$  и около 0.34 единиц заряда электрона для  $\text{XNH}_3^{+1}$  или, что опять одно и то же — переход соответствующего отрицательного заряда от молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  как основного растворителя на электрофильную растворенную частицу<sup>\*</sup>. Наблюдается определенная корреляция между протоно-донорной способностью электрофила и величиной перенесенного на молекулы растворителя (воды) заряда  $\Delta_2$ , который для нейтральных частиц больше всего (+0.15) для хлорной кислоты (для спиртов  $0.05 \leq \Delta_2 \leq 0.09$ , для  $\text{Me}_3\text{NON}^+$   $\Delta_2 = 0.14$ ). В результате такого перерас-

<sup>\*</sup> В случае вышеприведенного примера гидратации  $\text{F}^-$ -аниона молекула  $\text{H}_2\text{O}$  выступает в роли кислоты  $\text{XOH}$ ; перенесенный ею на основание ( $\text{F}^-$ ), доля положительного заряда составляет 0.466 а.е. (см. также Приложение, № 7).

пределения зарядов для соединений типа ХОН увеличиваются также как положительный заряд на атоме водорода, так и отрицательный заряд кислорода в гидроксильной группе ХОН. В итоге специфическая гидратация такого рода увеличивает полярность растворенной частицы ХОН, а вычисленные дипольные моменты комплексов типа  $\text{XOH} \dots (\text{OH}_2)$  достигают значительной величины, будучи иногда больше суммы дипольных моментов отдельных компонентов. Можно отметить, что сольватация молекулы воды молекулой ДМСО сопровождается (см. рис. 1, № 2 и 4) относительно слабовыраженным переносом положительного заряда от молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на молекулу ДМСО (0.085 а.е., STO-3G базис).

Из вышеизложенного следует, что как в связи с межмолекулярным переносом заряда, так и из-за изменения геометрии заряженной растворенной частицы, эффективные размеры и распределение заряда так или иначе меняются, а эффективное расстояние между центроидом отрицательного (для системы  $\text{XNH}_3^+ + 1$  — положительного) заряда и диполем заместителя увеличивается, в то время как эффективный заряд (т.е. его абсолютное значение) на центре протонирования уменьшается.

Допуская вышеизложенный механизм влияния специфических межмолекулярных взаимодействий на внутримолекулярные взаимодействия между заместителем и реакционным центром и принимая для весьма грубого приближения простые модельные представления о взаимодействиях типа заряд-заряд, заряд — диполь, диполь-диполь и заряд — индуцированный диполь следует ожидать, что специфическая сольватация ионов (напр.,  $\text{XO}^-$ ) и переход последних из газовой фазы в раствор должны сопровождаться значительным уменьшением как энергии внутримолекулярных взаимодействий типа заряд-заряд (ур. (2)), заряд-диполь (ур. (3)) и диполь-диполь (ур. (4)), так и поляризационных взаимодействий между зарядом и индуцированным диполем (ур. 5):

$$E_{\text{ион-ион}} = q_1 q_j / D r_{1j} \quad (2)$$

где  $q_i$  и  $q_j$  — точечные заряды, находящиеся на расстоянии  $r_{ij}$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $D$ .

$$E_{\text{ион-диполь}} = q \mu \cos \theta / D r^2 \quad (3)$$

где  $\theta$  — угол ориентации диполя заместителя  
 $D$  — диэлектрическая проницаемость  
 $r$  — расстояние между точечным зарядом  $q$  на центре реакции и центром точечного диполя заместителя (с дипольным моментом  $\mu$ )

$$E_{\text{диполь-диполь}} = \mu_1 \cos \theta_1 \mu_2 \cos \theta_2 / D r^3 \quad (4)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — дипольные моменты фрагментов  
 $\theta_1$  и  $\theta_2$  — углы ориентации диполей  
 $r$  — расстояние между центрами диполей

$$\text{и } E_{\text{пол}} = -\alpha q^2 / 2 D r^4 \quad (65)$$

где  $q$  — заряд на центре реакции,  
 $\alpha$  — поляризуемость заместителя.

При этом, ввиду  $r^{-4}$  зависимости энергии последнего взаимодействия, эффект среды при переходе из газа в раствор в данном случае должен быть особенно значительным.

Примечательно, что наподобие относительной независимости в пределах реакционной серии разницы суммарных зарядов  $\Delta q$  (см. табл. I) на реакционном центре в исходном (депротонированном) и конечном (протонированном) состояниях (напр., для превращения  $XO^- + H^+ \rightarrow XOH$   $\Delta q = q_{OH} - q_{O^-}$ ) в газовой фазе, аналогичный переход (величина  $\Delta q_{H_2O}$  см. табл. 2) между моносольватированными частицами  $XO^- \dots HOH$  и  $XOH \dots OH_2$  также практически не зависит от природы радикала  $X$  ( $\Delta q_{H_2O} = 0.38 \pm 0.07$ ;  $X = F, CF_3CH_2, Et, ClO_3, Me_3N, t-Bu, i-Pr, (CF_3)_2CH, CF_3$ ), хотя сама величина  $\Delta q_{H_2O}$  меньше величины  $\Delta q$  для этого же процесса в  $\approx 1,4$  раза\*.

\*  $\Delta q_{H_2O}$  вычисляется как разность между суммарным зарядом на (сольватированной) OH группе и зарядом на сольватированном O-атоме. Зарядами на молекуле  $H_2O$  пренебрегают.



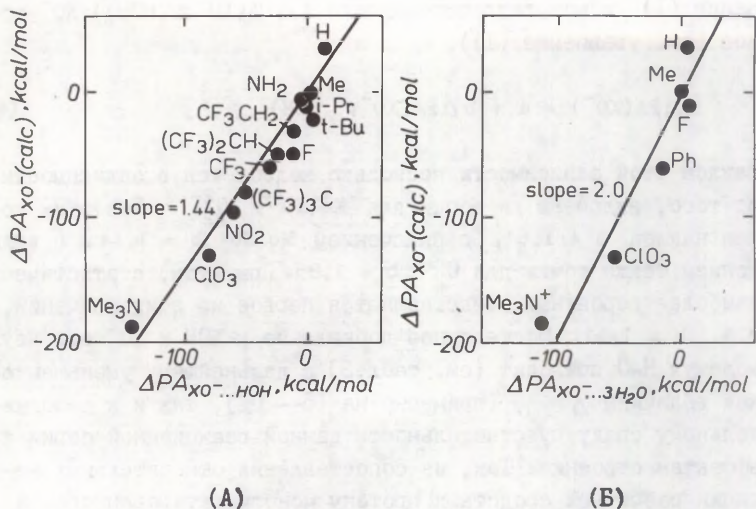


Рис. 2. Сравнение относительных изменений вычисленных сродств к протону не-сольватированных ионов  $\text{XO}^-$  (STO-3G базис) со сродством к моногидратированному (А) и тригидратированному (Б) ионам  $\text{XO}^- \dots n(\text{HON})$ .

Сравнимое уменьшение чувствительности данной реакционной серии к эффектам строения под влиянием добавки первой молекулы воды в сольватную оболочку  $\text{XON}$  или  $\text{XO}^-$  вытекает

также из прямого сравнения (см. табл. I и 2 и рис. 2) вычисленных в настоящей работе в STO-3G базисе относительных средств к протону несольватированного ( $\Delta PA(XO^-)$ ) (см. уравнение (I)) и моногидратированного ( $\Delta PA(XO^-\dots HOH)$ )  $XO^-$ -ионов (см. уравнение (I)),

$$\Delta PA(XO^-) = a + b \Delta PA(XO^-\dots HOH) \quad (6)$$

Наклон этой зависимости несколько колеблется в зависимости от того, включены ли точки для  $Me_3NO$  и  $O_2^{2-}$ . Без этих точек наклон  $b = 1,61$ , с включением  $Me_3NO$   $b = 1,44$  и с включением также точки для  $O_2^{2-}$   $b = 1,85$ . При этом, статистически наиболее вероятным представляется первое из этих значений, т.е.  $b = 1,61$ . Постепенное добавление к  $XOH$  и  $XO^-$  еще двух молекул  $H_2O$  приводит (см. табл.3) к дальнейшему уменьшению как величины  $\Delta q_{H_2O}$  (примерно на 15--20%), так и к дополнительному спаду чувствительности данной реакционной серии к эффектам строения. Так, из сопоставления относительных величин расчетных средств к протону моногидратированного и тригидратированного анионов (см. рис. 2) вытекает, что чувствительность реакционной серии к эффектам строения падает с добавлением двух дополнительных молекул воды в сольватную оболочку еще в 1.4 раза. Таким образом, наиболее вероятный расчетный брутто-эффект влияния последовательной гидратации на средство к протону анионов  $XO^-$  тремя молекулами воды составляет  $1,6 \times 1,4 = 2,24$  раза (с включением точки для  $Me_3NO$  этот эффект равен  $1,44 \times 1,4 = 2,01$ , а с включением также точки для  $O_2^{2-}$   $1,85 \times 1,4 = 2,57$  раза).

С другой стороны,<sup>2</sup> непосредственное сопоставление газофазной и жидкофазной основностей некоторых анионов  $XO^-$ , однако, показывает, что чувствительность данной реакционной серии к эффектам строения уменьшается при переходе из газовой фазы в воду около  $3,7 \pm 0,3$  раз, т.е. примерно на 40% больше, чем предсказано на основе вышеуказанных простых неэмпирических расчетов в приближении модели супермолекулы с учетом лишь трех молекул воды. Поэтому ясно, что в данном случае для адекватного учета влияния сольватационных эффектов при переходе из газовой фазы в воду недостаточно лишь

учета влияния специфической сольватации. Известен, однако, по крайней мере один случай<sup>1, 8</sup> (протонирование первичных аминов), где простая модель специфической сольватации приводит к адекватному описанию эффектов среды уже на уровне простых расчетов на базе STO-3G.

Несколько меньший экспериментально наблюдаемый брутто-эффект уменьшения (около 2 раз) чувствительности данной реакционной серии к влиянию строения характерен для перехода из газовой фазы в ДМСО. В свою очередь, переход из последнего растворителя в воду уменьшает чувствительность к брутто-эффектам строения практически столько же ( $1.9 \pm 0.2$ ).

Сравнимые по их величине изменения характеризуют переход из газовой фазы в раствор также с точки зрения коэффициента  $a_1$  из уравнения<sup>15, 17, 18, 25, 26</sup>

$$A = A_0 + a_1 \sum \sigma^* + a_2 \sum \Delta R + a_3 \sum \sigma_R^0 + a_4 n_1 + a_5 \Delta n_2 \quad (7)$$

где  $A$  — обозначает газо- или жидкофазную основность основания,  $\sum \sigma^*$  и  $\sum \sigma_R^0$  — суммы индукционных

и резонансных постоянных у центра реакции,  $\Delta R - MR - MR$  (метил), где  $MR$  — вычисленная аддитивная молекулярная рефракция заместителя,  $n_1$  — количество атомов водорода, непосредственно связанных к центру реакции,  $\Delta n_2 = n_2 - n_2$  (метил) — где  $n_2$  — количество атомов водорода в  $\alpha$ -положении к центру реакции,  $A_0, a_1, a_2, a_3, a_4$  и  $a_5$  — постоянные

как для этой серии, так и для серии замещенных алифатических карбоксилат-ионов ( $RCOO^-$  (см. табл. 4).

В качестве заведомо нестроого и весьма грубого приближения нередко<sup>8, 15, 17, 18</sup> индукционный эффект в терминалах уравнения (7) или его частных вариантов аппроксимируется через энергию ион-дипольного или диполь-дипольного взаимодействий, выражаемых выше ур. (3) и (4). Аналогично, поляризационный вклад ( $a_2 \sum \Delta R$ ) в рамках уравнения (7) может быть визуализован в терминах представлений о взаимодействиях ти-



па точечный заряд (центра реакции) -- индуцированный диполь (заместителя), передаваемых через ур. (5) (см. выше).

Для сравнения в табл. 4 приведены в случае двух выше-указанных реакционных серий типичные данные<sup>17, 18, 25, 26</sup> как по коэффициентам  $\rho^+$  и  $\rho^-$  для некоторых других сред, так и по коэффициентам  $\rho^0$  и  $\rho_R^\pm$  из уравнения

$$\Lambda = \Lambda_0 + \rho^0 \sigma^0 + \rho_R^\pm \sigma_R^\pm, \quad (8)$$

где  $\sigma^0$  и  $\sigma_R^\pm = \sigma^+ - \sigma^-$  ( $\sigma^+$  и  $\sigma^-$ , соответственно электрофильные и нуклеофильные константы заместителей) -- константы заместителей<sup>27</sup>, а  $\Lambda_0$ ,  $\rho^0$  и  $\rho_R^\pm$  -- постоянные реакционной серии,  $\Lambda$  -- либо газофазная основность, либо  $pK_a$  соответствующего (в данном случае -- анионного) основания в жидкой фазе.

для кислотной диссоциации (т.е. основности соответствующих сопряженных анионов) замещенных бензойных кислот и фенолов в газовой фазе и различных растворителях.

Из табл. 4 видно, что во всех рассмотренных случаях переход из газовой фазы в растворитель не меняет условия  $\rho_1 < 0$  и  $\rho^0 < 0$ ,  $\rho_R^\pm < 0$ , хотя сами эти величины могут уменьшаться весьма существенно. При этом наибольшие изменения (табл. 4) для данного процесса (напр., диссоциация спиртов, фенолов и бензойных кислот) связаны с переходом из газа в воду, что может быть хотя бы качественно объяснено доминированием в реакциях отрыва протона от нейтральных OH-кислот специфической электрофильной сольватации в анионной ( $A^- \dots H-OH$ ) форме над нуклеофильной сольватацией нейтральной кислоты ( $AH \dots OH_2$ ). Забегая вперед скажем, что такой же вывод напрашивается и в рамках анализа данных табл. 4 в терминах эмпирического уравнения (см. ниже) для учета отдельных вкладов неспецифической и специфической сольватации в брутто-эффектах следы.

Естественно, что сопровождающее образование сольватов перераспределение заряда и изменение эффективных размеров реагирующих частиц (см. выше) должно сказываться (как правило, в сторону уменьшения) и на интенсивность влияния неспецифических сольватационных взаимодействий (полярность и

Таблица 4

Типичные регрессионные коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  ур. (7) и  $\rho^0$  и  $\rho_R^+$  ур. (8) для некоторых растворителей и газовой фазы (ГФ)

Среда	$\text{XO}^-$		$\text{XCOO}^-$		$\text{ArO}^-$		$\text{ArCOO}^-$	
	$-a_1$	$-a_2$	$-a_1$	$-a_2$	$\rho^0$	$\rho_R^-$	$\rho^0$	$\rho_R^+$
ГФ	10.4	0.52	7.8	0.22	18.1	8.9	15.0	3.0
ДМСО	7.6	0.17	3.91	0.08	6.6	2.7	3.6	0.04
$\text{CH}_3\text{CN}$	-	-	4.73	0.042	5.9	3.4	3.5	1.4
ДМФ	-	-	-	-	6.5	-	3.2	1.9
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	-	-	4.54	-0.027	4.8	-	3.5	-
$\text{CH}_3\text{OH}$	-	-	2.3	0.035	3.5	1.9	1.9	0.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	-	-	2.21	-	3.4	1.9	2.1	0.53
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	-	-	2.48	-	4.6	2.8	2.1	0.52
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	-	-	2.98	-	7.7	-	4.2	-
$\text{H}_2\text{O}$	3.84	0.049	2.46	0.11	2.48	0.68	1.37	0.34

\* Регрессионные коэффициенты (см. также 15, 17, 18, 25, 26) даны в ккал/моль единицах.

поляризуемость среды)<sup>8, 17, 18, 28</sup>.

Промежуточное положение фактора затухания эффектов строения под влиянием среды величин  $a_1$ , а также коэффициента  $\rho^0$  уравнения (8) для ДМСО (см. табл. 4 и ссылки<sup>8,25</sup>) обычно объясняется отсутствием на фоне неспецифических сольватационных взаимодействий электрофильной сольватации посредством водородной связи в анионной форме кислоты ( $\text{XO}^-$ ,  $\text{XCOO}^-$  и т.д.), (возможным) доминированием стабилизирующей нуклеофильной сольватации в нейтральной кислоте типа  $\text{XCOOH} \dots \text{OSMe}_2$ ,  $\text{XOH} \dots \text{OSMe}_2$  и предполагаемой<sup>39</sup> пренебрежимостью вклада специфической сольватации от взаимодействий аниона с молекулами ДМСО. Надо, однако, учесть, что согласно результатам наших неэмпирических расчетов (3-21G\* базис), (см. рис. 1, а также работы<sup>15, 17</sup>, ДМСО способен к электрофильной сольватации положительным концом диполя S-O анионов типа  $\text{NO}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{FO}^-$  и, по всей вероятности, также алкоголят- и карбоксилат-ионов. Видно (см. рис. 1), что энергия указанного взаимодействия такого же порядка или даже больше, чем энергия взаимодействия ДМСО с электрофилами типа  $\text{XOH}$  или  $\text{XCOOH}$  в газовой фазе. Этот вывод был недавно поддержан<sup>30</sup> прямым экспериментальным наблюдением комплексов ДМСО с анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  и др. в газовой фазе.

Воздействие менее интенсивных по сравнению с ДМСО специфических сольватационных взаимодействий ожидается в случае нитрометана<sup>31</sup> и ацетонитрила. Так или иначе, в связи с этим обращает внимание очень низкое соотношение величин (табл. 4) для реакции диссоциации  $\text{XCOOH}$  в газе и в ДМСО,  $\text{MeNO}_2$  и  $\text{MeCN}$ . Соотношение для системы  $\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_3\text{C}^-$  при переходе из газа в ДМСО также не превышает 1.2.<sup>18</sup>

Как и следовало ожидать, на основе уравнения (5) и результатов модельных расчетов<sup>8, 15, 18</sup>  $a_2$  меняется (уменьшается) гораздо больше, чем чувствительность к влиянию полярных (индукционных) эффектов. Так, для серии  $\text{XO}^-$  переход из газовой фазы в воду уменьшает  $a_2$  на 5.7 раза, а в ДМСО на 3 раза, чувствительность серии диссоциации  $\text{XCOOH}$ , в свою очередь, меняется в обоих случаях около 3,7 раза. Простой расчет на основе уравнений (3) и (5) (предполагается идентичность величин  $\gamma$  и  $D$  в обоих уравнениях) показывает, что



качественно масштабы изменения величин  $a_1$  и  $a_2$  не противоречат друг другу. Действительно, изменению  $\tau$  от 2 до 3 Å соответствует ожидаемое изменение  $a_1$  на 2,3 и  $a_2$  на 5,1 раза, а вполне реальному увеличению  $\tau$  от 3 до 4 Å, соответственно, 1,8 и 3,2 раза. При оценке относительных вкладов влияния неспецифической и специфической сольватационных взаимодействий на характеристики чувствительности реакционных серий ( $a_1$ ,  $\rho^0$ ,  $\rho_R^{\pm}$ ) к эффектам строения (или на величины  $pK_a$ ) некоторую дополнительную информацию можно получить используя корреляционное уравнение<sup>28</sup>, учитывающее в отдельности вклады полярности, поляризуемости, электрофильности и сдвиги основности растворителя.

$$A = A_0 + yY + pP + eE + bB, \quad (9)$$

где  $Y = f(D)$  и  $P = f(n_D)$  — соответственно т.н. полярность и поляризуемость растворителя,  $D$  и  $n_D$  — соответственно диэлектрическая проницаемость и показатель преломления среды,  $E$  и  $B$ , соответственно эмпирические меры электрофильности и общей основности растворителя,  $A_0$ ,  $y$ ,  $p$ ,  $e$  и  $b$  — постоянные, причем  $A_0 = A$  для газовой фазы ( $A = \log k$ ,  $pK_a$ , спектральная характеристика, и т.д.).

Типичные примеры применения этого уравнения к некоторым регрессионным коэффициентам  $\rho^0$  и  $a_1(\rho^{\pm})$  уравнений (7) и (8) из табл. 4 можно найти в табл. 5.

Анализ приведенной там зависимости величин  $a_1$  из уравнения (7) и  $\rho^0$  из уравнения (8), соответственно, для основности алифатических карбоксилат-ионов  $XC(=O)O^-$  и для основности замещенных бензоат- и фенолят-ионов в рамках уравнения (9) показывает, что чувствительность основности анионных оснований к влиянию строения в двух последних случаях уменьшается с переходом из газовой фазы в более полярную и более электрофильную среду (для  $ArC(=O)O^-$  важна и поляризуемость среды), в то время как по весьма скудным данным для алифатических анионов  $XC(=O)O^-$  величина  $a_1$  уменьшается с переходом из газа в жидкую фазу главным образом за счет электрофильной компоненты сольватационных воздействий, которая стабилизирует анионную форму, сопряженное основание  $A^-$  кислоты  $AH$ , тем

самым увеличивая силу кислоты (специфическая сольватация кислоты АН в этом случае стабилизирует исходное состояние и уменьшает кислотность кислоты. Несколько неожиданной оказывается пренебрежимость вклада влияния нуклеофильной сольватации на брутто-величины  $\rho^0$  в случае серии бензоат и фенолят-ионов и лишь относительно слабое влияние этого фактора для  $\text{XCOO}^-$ . Возможно, что это связано с относительно слабой зависимостью (свободной) энергии стабилизации нейтральной формы кислоты при достаточно умеренном изменении кислотности последней при варьировании строения кислоты-донора водородной связи. По-видимому, об этом свидетельствуют и проведенные в настоящей работе модельные неэмпирические расчеты гидратации спиртов  $\text{XOH}$  и алкоксид-ионов  $\text{XO}^-$  молекулами воды, откуда следует (см. табл. 2 и 3), что как сама энергия комплексообразования между молекулой воды и анионом  $\text{XO}^-$ , так и ее изменение со строением  $\text{X}$  (рис. 3), намного превосходят как абсолютный уровень, так и изменение силы водородной связи между нейтральным спиртом  $\text{XOH}$  как электрофилом и молекулой воды (рис. 4), так и нуклеофильным (основным) сольватирующим агентом.

Действительно, из рис. 3 и 4 видно, что в первом случае линейная зависимость между относительными расчетными энергиями комплексообразования  $\text{XO}^-$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и сродством к протону аниона<sup>х</sup> характеризуется средним наклоном ( $0.375 \pm 0.10$ ), который почти в четыре раза превосходит наклон ( $0.10$ ) зависимости энергии комплексообразования нейтральной кислоты  $\text{XOH}$  с молекулой воды от  $\Delta\text{P}_{\text{cal}}(\text{XO}^-)$  (т.е. от расчетной кислотности кислоты  $\text{XOH}$ ). Обращает также на себя внимание факт<sup>жж</sup>, что не всегда данные различных авторов (см. рабо-

ж Здесь необходимо заметить, что по данным настоящей работы (см. рис. 3) найденная в эксперименте на основе сравнительно ограниченного набора  $\text{XO}^-$  линейность между силой водородной связи и сродством к протону аниона  $\text{XO}^-$  является скорее всего исключением, чем правилом.

жж Экспериментальные величины для некоторых комплексов  $\text{XO}^- \dots$   
 $\dots \text{H}_2\text{O}$  следующие:  $\text{X}=\text{H}^{7a, 8}: 25.0$  ккал/моль,  $\text{Me}: 19.9^{7a}$  ккал/моль и  $23.9^{7b}$  ккал/моль,  $t\text{-Bu}^{7b}: 23.4$  ккал/моль,  $\text{C}_6\text{H}_5^{7b}: 15.4$  ккал/моль,  $\text{NO}_2^{14}: 12.3$  ккал/моль.

Таблица 5

Анализ влияния неспецифических сольватационных воздействий на некоторые регрессионные коэффициенты ( $\rho^0$  из урavn. (8) для кислотно-основных равновесий с участием замещенных бензоат- и фенолят-ионов и величина  $a_1$  из урavn. (7) для производных алифатических карбоксилат-ионов) в рамках мультипараметрового уравнения (9)<sup>a</sup>

№ пп	Коррелируемая величина A	$A_0$	$y$	$p$	$e$	$-b$	$R$	$s\%$	$n$
1.	$\rho^0$ , замещенные бензоат-ионы	-10.84 (2.23)	5.87 (1.96)	10.69 (6.63)	0.113 (0.031)	0	0.964	4.3	12
2.	$\rho^0$ , замещенные фенолят-ионы	-13.13 (0.88)	9.10 (0.76)	0	0.151 (0.033)	0	0.965	5.7	10
3.	$a_1$ , замещенные алифатические $\text{XCOO}^-$	-5.03 (0.17)	0	0	0.127 (0.035)	0.0065 (0.0020)	0.724	16.3	9

a -- В скобках под регрессионными коэффициентами уравнения (9) указаны их доверительные пределы, ноль обозначает пренебрежимость данного фактора среды,  $R$  -- коэффициент множественной регрессии,  $s\% = (s/\Delta A_{\max})100$ , где  $s$  -- стандартное отклонение, а  $\Delta A_{\max}$  -- диапазон изменения коррелируемой величины,  $n$  -- число точек.



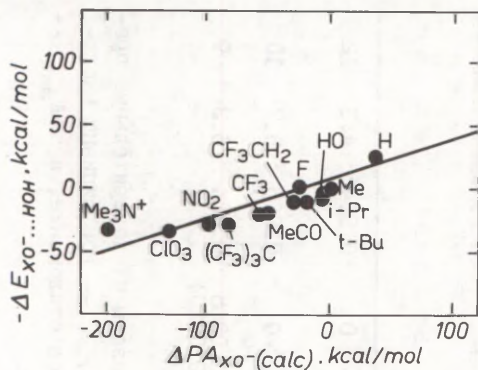


Рис. 3. Зависимость относительных энтальпий ( $\Delta E_{XO^-...HOH}$ ) образования водородной связи между  $XO^-$  анионами и одной молекулой воды от относительной основности донора  $XO^-$  ( $\Delta PA_{XO^-}(calc)$ ).

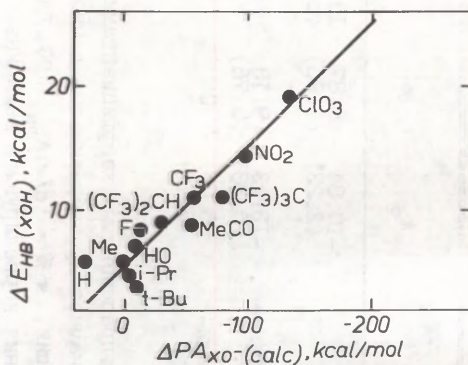


Рис. 4. Зависимость относительной силы водородной связи  $\Delta E_{HB}(XOH)$  между нейтральной кислотой  $XOH$  и одной молекулой воды как основания от относительной основности сопряженного с кислотой основания  $XO^-$  ( $\Delta PA_{XO^-}(calc)$ ).

ты <sup>7а</sup> и <sup>7б</sup>, где, например, найденные для комплекса  $\text{MeO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  силы водородной связи отличаются на  $\sim 4$  ккал/моль, слишком завышенной кажется также приведенная в работе <sup>7б</sup> аналогичная величина для  $t\text{-BuO}^- \dots \text{H}_2\text{O}$  и т.д.) согласуются друг с другом в пределах разумных экспериментальных ошибок. Тенденция к доминированию стабилизации анионной формы  $\text{XO}^-$  падает, как правило, с увеличением размеров аниона и (или) введением электроотрицательных заместителей. Причины этих явлений сложные. Так, увеличение эффективного радиуса иона вследствие увеличения его размеров или лучшей делокализации заряда должно привести к уменьшению интенсивности как неспецифической электростатической, так и электрофильной специфической сольватации анионной формы кислоты. Введение более электроотрицательных заместителей, в свою очередь, ведет к уменьшению истинной основности аниона  $\text{XO}^-$  (т.е. к уменьшению электрофильной стабилизации посредством водородной связи величины  $E_{\text{HB}}(\text{XO}^-)$  в табл. 2 и 3) и к повышению кислотности кислоты, которая должна результативаться в большей нуклеофильной стабилизации и нейтральной формы  $\text{XOH}$  (см. величины  $E_{\text{HB}}(\text{XOH})$  в табл. 2 и 3). Можно отметить, что согласно результатам настоящих модельных расчетов, стабилизация за счет специфической сольватации  $\text{XOH}$  в случае двух частиц,  $\text{HClO}_4$  и  $\text{Me}_3\text{NO}^+$ , превосходит по своей активности стабилизирующее влияние соответствующих депротонированных форм,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{Me}_3\text{NO}$ .

В литературе <sup>8, 9, 15, 17, 18, 22</sup> высказывалось предположение, что даже в минимальном базисе современные неэмпирические расчеты различных фундаментальных свойств (энергетика, строение и т.д.) молекул нередко правильно отражают некоторые основные закономерности изменения экспериментально измеренных величин при варьировании факторов строения и среды.

Это относится также к расчетам газофазной основности или сродства к протону органических молекул и анионов. В частности, замечено <sup>15, 32</sup>, что несмотря на то, что предсказанные в минимальном базисе величины  $\text{P}_{\text{calc}}$  по своим абсолютным величинам существенно отличаются от их экспериментальных значений  $\text{P}_{\text{exp}}$ , между изменением указанных двух ве-

личин имеется удовлетворительная корреляция, которая позволяет на основе расчетных величин оценить вероятные ожидаемые значения (пока) недоступных экспериментальным значениям  $PA_{\text{exp}}$ .

В частном случае, для 6I анионного основания соответствующее корреляционное уравнение выглядит<sup>32</sup>:

$$PA_{\text{exp}} = 108(16) + 0.536(0.033)PA_{\text{calc}} \quad (10)$$

где в скобках указаны доверительные пределы регрессионных коэффициентов.

При этом стандартное отклонение от регрессионной линии составляет 9 ккал/моль, хотя наибольшие абсолютные отклонения отдельных расчетных величин от  $PA_{\text{exp}}$  достигают в среднем 92 ккал/моль. Указанное уравнение включает (за исключением  $ClO_4^-$ ) также серию анионов — OH кислот, рассмотренную в настоящей работе. К настоящему времени известна<sup>8</sup> газофазная основность лишь весьма ограниченного числа моногидратов  $XO^-$  ( $X = H, Me$  и др.)<sup>7</sup>, а также небольшого количества алкилзамещенных  $XO^-$ , сольватированных молекулами спирта<sup>7</sup>. Поэтому аналогичные уравнения, связывающие соответствующие расчетные и экспериментальные значения сродств к протону (газофазной основности) гидратированных или сольватированных частиц  $XO^-$ , отсутствуют.

Возможно, что из-за этого, до накопления достаточного количества экспериментальных данных по сродствам к протону моно-, ди-, три- и т.д. гидратированных оснований  $XO^-$ , для весьма грубой оценки указанных величин следовало бы пользоваться вышеуказанным соотношением (10), где вместо  $PA_{\text{calc}}$  использовались бы соответствующие величины, рассчитанные в настоящей работе для гидратационных комплексов  $XO^- \dots n(H_2O)$ .

В заключение следует сказать, что наряду с предсказанием завышенных абсолютных значений  $PA$ , расчеты в минимальном базисе также явно переоценивают силу водородной связи как между  $XO^-$  и  $XOH$ , так и между нейтральной кислотой  $XOH$  и  $OH_2$ . Особенно заметны эти отклонения для маленьких и жестких заместителей ( $H, F$ )<sup>8</sup>.

Есть основания считать, что переход на более высокий



уровень теории (более полный и гибкий базис, использование для анионов т.н. диффузных функций<sup>9</sup>, переход за пределы Хартри-Фока либо в рамках прямого метода конфигурационных взаимодействий, либо с использованием теории возмущений Меллера-Плессета и т.д.) позволяет с удовлетворительной точностью определить как эти величины, так и средства к протону анионных оснований<sup>7, 9, 15, 33</sup>.

Нами в настоящее время ведутся теоретические работы в этом направлении. Начаты также экспериментальные исследования (ИЦР) с целью прямого определения величин газофазной основности гидратированных или сольватированных анионов органических, в том числе и ОН-кислот.

С другой стороны, следует признать, что в области развития теоретических квантовохимических и статистических методов расчета эффектов среды следует, несомненно, признать весьма перспективными т.н. комбинированные подходы, объединяющий основные черты различных по своей природе методов. Сюда должны относиться, например, сочетание супермолекулярного подхода и методов модельного гамильтониана с формализмом методов Монте Карло и молекулярной динамики и построения наиболее эффективных межмолекулярных потенциалов, сочетание подхода супермолекулы с методами модельного гамильтониана, и т.д. (см. работы<sup>10, 34, 35</sup> для литературных ссылок). Необходимо отметить, что в самое последнее время в этом направлении достигнуты весьма обнадеживающие успехи (см., напр., обзоры<sup>10, 35</sup>, работы<sup>36-38</sup> и др.

Автор благодарен проф. Р.У. Тафту и У.Дж. Хери за стимулирующую дискуссию, ценные советы и поддержку при проведении настоящего исследования во время его работы на химическом факультете университета Калифорнии (г. Эрвайн) в 1981/82 гг.

#### Литература

1. M. Taagepera, D. DeFrees, W.J. Hehre, R.W. Taft, J. Am. Chem. Soc., 102, 424 (1980).
2. J. Bromilow, J.L.M. Abboud, C.B. Lebrilla, R.W. Taft, G. Scorrano, V. Lucchini, там же, 103, 5448 (1981).
3. S. Yamabe, T. Minato, K. Hirao, J. Chem. Phys. 80, 1576 (1984).

4. W.L. Jorgensen, M. Ibrahim, J. Comput. Chem., 2, 7(1981).
5. а) S. Ikuta, там же, 5, 374 (1984).  
 б) S. Ikuta, Mass Spectrometry, 30, 297 (1982).
6. M.M. Szczecznik, S. Schainer, J. Chem. Phys., 77, 4586 (1982).
7. а) G. Caldwell, M.D. Rozeboom, J. Kiplinger, J.E. Bartness, J. Am. Chem. Soc., 104, 4660 (1984).  
 б) M. Meot-Ner, L.W. Sieck, J. Am. Chem. Soc., 108, 7525 (1986).
8. R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem., 14, 247 (1983).
9. W.J. Nehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory, New York, Interscience, 1985.
10. В.Л. Зубков, Б.М. Колегов, Т.М. Бирштейн. Усп. химии, 52, 1057(1983).
11. И.Г. Каплан. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М., Наука, 1982.
12. M.D. Newton, S. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc., 93, 4971 (1971).
13. W.P. Kraemer, G.H.F. Diercksen, Theor. Chim. Acta, 23, 398 (1971).
14. J.M. Howell, A.M. Sapse, E. Singman, G. Synder, J. Phys. Chem., 86, 2345 (1982).
15. а) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, этот журнал, 20, 3 (1983).  
 б) И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, В.А. Пальм, этот журнал, 22, 3 (1985).
16. И.А. Коппель. Тезисы докладов: а) IX Всесоюзного совещания по квантовой химии, 10—12 июня 1985 г., г. Иваново, ч. I, стр. 13.  
 б) международной конференции "Химическая физика ферментативного катализа, 21—24 сент. 1987, г. Таллин, стр. 99.
17. И.А. Коппель. Диссертация, ИХФ АН СССР. М., 1986.
18. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Глава У в книге В.А. Мазунов (ред.). Ионно-молекулярные реакции органических соединений в газовой фазе. Наука, Уфа, 1987.
19. J.S. Binkley, R.A. Whiteside, R. Krishnan et al., QCEP, No 406, 437, 446, 500.

20. R.F. Hout, M.M. Franci, E.S. Blurock et al., University of California, Irvine, 1977-1983.
21. М.М. Карельсон. Этот журнал, 17, 371 (1980).
22. L. Radom, Progress in Theoretical Organic Chemistry, v. 3, I.G. Csizmadia (Ed.), Amsterdam, Elsevier, 1983, стр. 1.
23. P.v.R. Schleyer, A. Kos, Tetrahedron, 39, 1141 (1983).
24. D.S. Friedman, M.M. Franci, L.C. Allen, там же, 41, 499 (1985).
25. И.А. Коппель, М.М. Карельсон. Этот журнал, 11, 985 (1975).
26. I.A. Koppel, U.H. Mölder, в книге QSAR Strategies in the Design of Bioactive Compounds, J. Seydel (Ed.), Weinheim: VCH, 1984, с. 281.
27. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., Химия, 1977.
28. I.A. Koppel, V.A. Palm, в книге N.B. Chapman, J. Shorter (Eds.), Advances in LFER, London, Plenum, 1972, ch. 5.
29. A.J. Parker, Chem. Rev., 69, 1 (1969).
30. а) T.F. Magnera, G. Caldwell, J. Sunner, S. Ikuba, P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc., 106, 6140 (1984).  
б) L.W. Sieck, J. Phys. Chem., 89, 5552 (1985).
31. К.М. Домаев, Б.А. Королев. Усп. хим., 49, 2065 (1980).
32. И.А. Коппель, М.Б. Комизаров. Этот журнал, 17, 498 (1980).
33. T. Clark, J. Chandrasekhar, G.W. Spitznagel, P.v.R. Schlyer, J. Comput. Chem., 4, 294 (1983).
34. Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурянц, И.А. Абронин. Прикладная квантовая химия. М., Химия, 1979.
35. Б.Я. Симкин, И.И. Шейхеб. В книге физическая химия. Современные проблемы. М. "Наука", 1983.
36. E. Clementi, G. Gorongiu, M. Gratorola et al., Int. J. Quant. Chem., 16, 409 (1982).
37. E. Clementi, G. Gorongiu, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, 27, 397 (1983).
38. J. Chandrasekhar, S.F. Smith, W.L. Jorgensen, J. Am. Chem. Soc., 107, 154 (1985).



# Приложение

## Некоторые характерные черты геометрии и распределения зарядов в системах

$\text{XO}^-\dots n(\text{H}_2\text{O})$  и  $\text{XOH}\dots n(\text{H}_2\text{O})^\#$

Система		Геометрия и распределение зарядов	
I		2	
1.	$\text{HO}^-$	$\text{HO}=1.045, q_{\text{O}}=-0.760$	
2.	$\text{HOH}$	$\text{HO}=0.989; \text{HOH}=100.02, q_{\text{O}}=-0.330, q_{\text{H}}=0.165$	
3.	$\text{HO}^-\dots\text{H}_1\text{OH}_2$	$\text{HO}=1.035, \text{H}_1\text{O}=1.01, \text{OH}_2=1.007, \text{OH}_1=1.199, \text{HOH}_1=100.9, \text{H}_1\text{OH}_2=100.9$	
4.	$\text{HO}_1^-\dots 2(\text{H}'\text{OH}'')$	$\text{HO}_1=1.033, \text{O}_1\text{H}'=1.30$	
5.	$\text{HO}_1^-\dots 3(\text{H}'\text{OH}'')$	$\text{HO}_1=1.030, \text{O}_1\text{H}'=1.40, \text{H}'\text{O}=1.0, \text{OH}''=0.985, \text{HO}_1\text{H}'=110.0;$ $\text{H}'\text{OH}''=100.5$	
6.	$\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}'\text{O}_1\text{H}''\dots\text{OH}_2$	$\text{OH}'=0.981, \text{H}'\text{O}(\text{H}_2)=1.84, \text{OH}=0.988, q_{\text{O}_1}=-0.412, q_{\text{O}}=0.330,$ $q_{\text{H}'}=0.174, q_{\text{H}}=0.18$	
7.	$\text{OH}_3^+\dots 3(\text{O}'\text{H}_2')$	$\text{OH}=1.018, \text{HO}\pm 1.379, \text{HOH}=120.0, q_{\text{O}}=-0.45, q_{\text{O}'}=-0.348, q_{\text{H}}=0.331,$ $q_{\text{H}'}=0.25, \Delta_2=0.45, E_{\text{tot}}=-300.4170 \text{ a.u.}$	
8.	$\text{FO}^-$	$\text{FO}=1.55, q_{\text{O}}=-0.553, (6-31\text{G}^\#; \text{FO}=1.49)$	
9.	$\text{FOH}$	$\text{FO}=1.355, \text{OH}=1.006, \text{FOH}=101.01, q_{\text{O}}=-0.149, q_{\text{H}}=0.195, q_{\text{F}}=-0.046$	
10.	$\text{FO}^-\dots\text{H}-\text{O}'-\text{H}_1$	$\text{FO}=1.373, \text{OH}=0.957, \text{OH}_1=1.00, \text{FOH}=103.6, \text{HOH}_1=100.9, \text{FH}=1.294,$ $q_{\text{O}}=-0.444, q_{\text{O}'}=-0.509, q_{\text{H}}=0.216$	

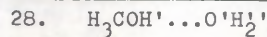
1	2
11. $\text{FOH}' \dots \text{O}'\text{H}_2$	$\text{FO}=1.355, \text{OH}'=1.011, \text{H}'\text{O}'=1.63, \text{O}'\text{H}=0.986,$ $\text{FOH}'=101.4, \text{HOH}=114.3, q_0=-0.214, q_0'=-0.333$ $q_{\text{H}'}=0.231$
12. $\text{FO}_1\text{H}' \dots \text{O} \begin{array}{l} \text{H}_1 \dots \text{O}'\text{H}_2 \\ \text{H}_1 \dots \text{O}'\text{H}_2 \end{array}$	$\text{FO}_1=1.356, \text{O}_1\text{H}'=1.027, \text{H}'\text{O}=1.488, \text{OH}_1=0.987,$ $\text{OH}_2=0.988, \text{H}_1\text{O}'=1.70, \text{FO}_1\text{H}'=101.6, \text{H}_1\text{OH}_1=112.9,$ $\text{H}'\text{OH}_1=117.3, q_0=-0.253, q_{\text{H}'}=0.245, q_0'=-0.427,$ $q_{\text{H}_1}=0.221, q_0'=-0.334, q_{\text{H}_2}=0.189$
13. $\text{FO}_1^- \dots 3(\text{H}'\text{OH})$	$\text{FO}_1=1.362, \text{O}_1\text{H}'=1.49, \text{H}'\text{O}=1.016, \text{OH}=0.993,$ $\text{FO}_1\text{H}'=107.8, \text{H}'\text{OH}=100.3, q_0'=-0.382, q_{\text{F}}=-0.187,$ $q_{\text{H}'}=0.224, q_0=-0.446, q_{\text{H}}=0.07 \pm 0.08,$
14. $\text{O}_2^{2-}$	$\text{OO}=1.4605, q_0=-1.0$
15. $\text{HO}_1\text{O}^-$	$\text{OO}=1.4492, \text{OH}=1.021, \text{HOO}=105.36, q_0'=-0.57,$ $q_{\text{O}_1}=-0.42$
16. $\text{HOOH}$	$\text{OO}_1=1.3964, \text{HO}=1.001, \text{HOO}=101.12, \text{O}=125.3$
17. $(\text{O}-\text{O}_1)^{2-} \dots \text{HO}'\text{H}'$	$\text{OO}_1=1.449, \text{O}_1\text{H}=1.021, \text{HO}'=\infty, \text{O}'\text{H}'=1.045$ $\text{OO}_1\text{H}=105.36, q_0=-0.57, q_{\text{O}_1}=-0.42, q_0'=-0.76$
18. $\text{HOO}_1^- \dots \text{H}'\text{O}'\text{H}_1$	$\text{HO}=1.01, \text{OO}_1=1.42, \text{O}_1\text{H}=1.30, \text{O}'\text{H}'=1.09,$ $\text{O}'\text{H}_1=1.00, \text{HOO}_1=102.1, \text{OO}_1\text{H}'=102.5, \text{HO}'\text{H}_1=100.8,$ $q_0=-0.318, q_0'=-0.446, q_0'=-0.505, q_{\text{H}'}=0.22,$ $q_{\text{H}_1}=0.003, q_{\text{H}}=0.046$
19. $\text{HOO}_1^- \dots 3(\text{H}'\text{O}'\text{H}'')$	$\text{OO}_1=1.41, \text{O}_1\text{H}'=1.50, \text{H}'\text{O}'=1.02, \text{O}'\text{H}''=0.99,$ $\text{HO}=1.0099, \text{HOO}_1=103.24, \text{OO}_1\text{H}'=99.57, \text{H}'\text{O}'\text{H}''=100.5$

	1	2
20.	$\text{HONH}_2$	$\text{NO}=1.427, \text{NH}=1.04, \text{OH}=-0.995, \text{NOH}=101.4,$ $q_{\text{O}}=-0.210$
21.	$\text{H}_2\text{NO}^-$	$\text{NO}=1.48, \text{NH}=1.051, q_{\text{O}}=-0.587, q_{\text{H}}=-0.012$
22.	$\text{H}_2\text{NO}^- \dots \text{H}'\text{O}_1\text{H}''$	$\text{NO}=1.45, \text{HN}=1.057, \text{OH}'=1.28, \text{H}'\text{O}_1=1.10,$ $\text{O}_1\text{H}''=0.999, \text{H}'\text{O}_1\text{H}''=100.99, \text{HNO}=107.4,$ $\text{NOH}'=105.9, q_{\text{O}}=-0.443, q_{\text{O}}=-0.515, q_{\text{H}}=\sigma.217,$ $q_{\text{H}'}=0.004, q_{\text{N}}=-0.349, q_{\text{H}}=0.043$
23.	$\text{H}_3\text{CO}^-$	$\text{CO}=1.368, \text{CH}=1.132, \text{HCO}=117.12, q_{\text{O}}=-0.658$
24.	$\text{H}_3\text{COH}'$	$\text{CO}=1.433, \text{CH}=1.095, \text{OH}'=0.991, \text{COH}'=103.86,$ $q_{\text{O}}=-0.295, q_{\text{H}}=0.177, q_{\text{C}}=-0.065, q_{\text{H}}=0.061$
25.	$\text{H}_3\text{CO}^- \dots \text{H}'\text{O}_1\text{H}''$	$\text{CO}=1.407, \text{CH}=1.108, \text{H}'\text{O}_1=1.096, \text{O}_1\text{H}''=0.999,$ $\text{OH}'=1.274, \text{COH}'=107.7, \text{H}'\text{O}_1\text{H}''=100.8,$ $q_{\text{O}}=-0.515, q_{\text{O}}=-0.517, q_{\text{C}}=-0.073, q_{\text{H}}=0.222,$ $q_{\text{H}'}=0.0047, q_{\text{H}}=-0.04$
26.	$\text{H}_3\text{CO}^- \dots 2(\text{H}'\text{O}_1\text{H}'')$	$\text{CO}=1.41, \text{CH}=1.10, \text{OH}'=1.36, \text{H}'\text{O}_1=1.05,$ $\text{O}_1\text{H}''=0.995, \text{HCO}=113.7, \text{H}'\text{O}_1\text{H}''=100.5,$ $\text{COH}'=108.7, E_{\text{tot}}=-262.7650$
27.	$\text{H}_3\text{CO}^- \dots 3(\text{H}'\text{O}_1\text{H}'')$	$\text{CO}=1.425, \text{CH}=1.095, \text{OH}'=1.458, \text{H}'\text{O}_1=1.023,$ $\text{O}_1\text{H}''=0.991, \text{HCO}=112.95, \text{COH}'=109.0,$ $\text{H}'\text{O}_1\text{H}''=100.3$

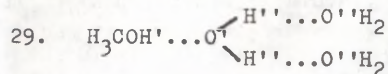


1

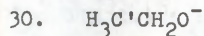
2



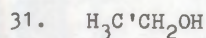
$\text{CO}=1.424$ ,  $\text{CH}=1.0926$ ,  $\text{OH}'=0.984$ ,  $\text{H}'\text{O}'=1.715$ ,  
 $\text{O}'\text{H}''=0.985$ ,  $\text{CON}'=104.17$ ,  $\text{H}'\text{O}'\text{H}''=114.04$ ,  
 $q_0=-0.336$ ,  $q_{01}=-0.335$ ,  $q_{\text{H}}=0.214$ ,  $q_{\text{H}}=0.042\pm 0.05$ ,  
 $q_{\text{H}'}=0.193$ ,  $q_{\text{C}}=-0.069$



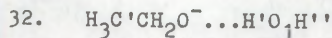
$\text{CO}=1.430$ ,  $\text{CH}=1.095$ ,  $\text{H}'\text{O}'=1.58$ ,  $\text{O}'\text{H}''=0.983$   
 $\text{H}''\text{O}''=1.71$ ,  $\text{OH}'=1.00$ ,  $\text{O}''\text{H}=0.985$ ,  $\text{HCO}=109.8$ ,  
 $\text{CON}'=104.36$ ,  $\text{H}'\text{O}'\text{H}''=114.8$ ,  $\text{H}''\text{O}''\text{H}=115.8$ ,  
 $q_{\text{C}}=-0.073$ ,  $q_0=-0.372$ ,  $q_{01}=-0.438$ ,  $q_{01}=-0.344$ ,  
 $q_{\text{H}}=-0.344$ ,  $q_{\text{H}'}=0.240$ ,  $q_{\text{H}}=0.03\pm 0.045$ ,  
 $q_{\text{H}'}=0.216$ ,  $q_{\text{H}}(\text{O}''\text{H}_2)=0.195$



$\text{CO}=1.348$ ,  $\text{C}'\text{C}=1.62$ ,  $\text{CH}=1.133$ ,  $\text{C}'\text{H}=1.090$ ,  
 $\text{C}'\text{CO}=116.7$ ,  $\text{HC}'\text{C}=112.9$ , **о в транс-положении**  
**относительно C'H связи**,  $q_0=-0.625$ ,  $q_{\text{C}}=0.0432$ ,  
 $q_{\text{C}}=-0.204$ ,  $q_{\text{H}}(\text{CH}_2)=-0.097$ ,  $q_{\text{H}}(\text{C}'\text{H}_3)=0.002$   
 $\text{C}'\text{C}=1.547$ ,  $\text{CO}=1.434$ ,  $\text{OH}=0.991$ ,  $\text{CH}=1.086$ ,  
 $\text{C}'\text{H}=1.0936\pm 1.0974$ ,  $\text{CON}=103.98$ , **гош-конформация**,  
 $q_0=-0.300$ ,  $q_{\text{H}}(\text{OH})=0.175$



$\text{CO}=1.40$ ,  $\text{CC}'=1.57$ ,  $\text{CH}=1.111$ ,  $\text{C}'\text{H}=1.086\pm 1.090$ ,  
 $\text{OH}'=1.27$ ,  $\text{H}'\text{O}_1=1.099$ ,  $\text{O}_1\text{H}''=0.994$ ,  $\text{C}'\text{CO}=112.68$ ,  
 $\text{HC}'\text{C}=112.19$ ,  $\text{CON}'=106.9$ ;  $\text{H}'\text{O}_1\text{H}''=100.7$ ,  $q_0=-0.519$ ,  
 $q_{\text{C}}=0.014$ ,  $q_{\text{C}}=-0.188$ ,  $q_{\text{H}}(\text{CH}_2)=-0.035$ ,  $q_{\text{H}}(\text{C}'\text{H}_3)=$   
 $=0.004$ ,  $q_{\text{H}'}=0.222$ ,  $q_{01}=-0.515$ ,  $q_{\text{H}'}=0.0025$



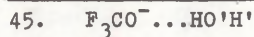
1	2
33. $\text{H}_3\text{C}'\text{CH}_2\text{OH}'\dots\text{O}'\text{H}_2'$	CO=1.430, CH=1.085, C'H=1.099, CC'=1.544, OH'=0.992, H'O'=1.72, O'H''=0.987, HC'C=110.3, C'CO=108.7, COH'=104.28, H'O'H''=114.5, $q_0=-0.333$ , $q_C=-0.188$ , $q_C=0.005$ , $q_0=-0.335$ , $q_{H_1}=0.190$ , $q_{H_2}=0.2085$ .
34. $\text{H}_3\text{C}'\text{CH}_2\text{O}^-\dots 3(\text{H}'\text{O}_1\text{H}'')$	CC'=1.55, CO=1.41, CH=1.084, C'H=1.095, OH'=1.45, H'O <sub>1</sub> =1.025, O <sub>1</sub> H''=0.996, C'CO=114.06, HC'C=111.32, H'O <sub>1</sub> H''=100.25, COH'=108.56, $q_0=-0.4676$ , $q_0=-0.4565$ , $q_C=0.008$ , $q_C=-0.1932$ , $q_{H_1}=0.228$ , $q_{H_1}=0.0727$ , $q_H(\text{CH}_2)=0.004$ , $q_H(\text{C}'\text{H}_3)=0.02\pm 0.046$
35. $(\text{H}_3\text{C}')_2\text{C}(\text{H})\text{O}^-$	CO=1.337, C'H=1.087 $\pm$ 1.090, CH=1.13, CC'=1.62, HC'C=113.6, HCO=117.07, $q_0=-0.6142$ , $q_C=0.122$ , $q_C=-0.203$ , $q_H(\text{CH})=-0.0892$
36. $(\text{H}_3\text{C}')_2\text{C}(\text{H})\text{OH}'$	CO=1.421, CH=1.097, C'H=1.085, OH'=0.957, CC'=1.55, HCO=104.55, COH'=103.0, HC'C=110.12, $q_0=-0.293$ , $q_{H_1}=0.1691$ , $q_C=0.0844$ , $q_C=-0.1923$ , $q_H(\text{CH})=0.060$ , <b>транс-конформация</b>
37. $(\text{H}_3\text{C}')_2\text{C}(\text{H})\text{O}^-\dots\text{H}'\text{O}'\text{H}''$	CO=1.40, CH=1.1107, CC'=1.575, C'H=1.088, OH'=1.270, H'O'=1.098, O'H''=1.003, HCO=111.9, COH'=107.0, H'O'H''=100.69, HC'C=112.4, $q_0=-0.522$ , $q_C=0.0886$ , $q_C=-0.1941$ , $q_0=-0.5127$ , $q_{H_1}=0.2214$ , $q_{H_2}=0.010$

	1	2
38.	$(\text{H}_3\text{C}')_2\text{C}(\text{H})\text{O}^-\dots 3(\text{H}'\text{O}'\text{H}'')$	$\text{CO}=1.42, \text{CH}=1.105, \text{CC}'=1.572, \text{C}'\text{H}=1.087,$ $\text{C}'\text{H}=1.105, \text{OH}'=1.51, \text{H}'\text{O}'=1.013, \text{O}'\text{H}''=0.990,$ $\text{COH}'=104.5, \text{HCO}=113.23, \text{H}'\text{O}'\text{H}''=100.88,$ $q_{\text{O}}=-0.498, q_{\text{C}}=0.0882, q_{\text{H}}=-0.017, q_{\text{C}}=-0.1969,$ $q_{\text{H}}=0.2193, q_{\text{O}}=-0.475, q_{\text{H}}=0.1215$
39.	$(\text{H}_3\text{C}')_3\text{CO}^-$	$\text{CO}=1.33, \text{CC}'=1.62, \text{C}'\text{H}=1.085\pm 1.088, \text{C}'\text{CO}=115.49,$ $\text{HC}'\text{C}=113.05, q_{\text{O}}=-0.607, q_{\text{C}}=0.181, q_{\text{C}}=-0.2022$
40.	$(\text{H}_3\text{C}')_3\text{COH}'$	$\text{CO}=1.44, \text{OH}'=1.00, \text{CC}'=1.57, \text{C}'\text{H}=1.095, \text{COH}'=102.0,$ $\text{HC}'\text{C}=109.5, q_{\text{O}}=-0.297, q_{\text{H}}=0.165$
41.	$(\text{H}_3\text{C}')_3\text{CO}^-\dots \text{H}'\text{O}'\text{H}''$	$\text{CO}=1.39, \text{CC}'=1.576, \text{C}'\text{H}=1.085\pm 1.090, \text{OH}'=1.28,$ $\text{H}'\text{O}'=1.097, \text{O}'\text{H}''=1.00, \text{C}'\text{CO}=110.62, \text{HC}'\text{C}=112.5,$ $\text{COH}'=108.7, \text{H}'\text{O}'\text{H}''=100.53, q_{\text{O}}=-0.5212, q_{\text{C}}=0.1612,$ $q_{\text{C}}=-0.188\pm 0.194, q_{\text{H}}=0.236, q_{\text{O}}=-0.5109,$ $q_{\text{H}}=0.099$
42.	$(\text{H}_3\text{C}')_3\text{COH}'\dots \text{O}'\text{H}_2''$	$\text{CO}=1.44, \text{CC}'=1.55, \text{OH}'=0.996, \text{O}'\text{H}''=0.986,$ $\text{C}'\text{H}=1.092, \text{H}'\text{O}'=1.61, \text{C}'\text{CO}=106.17, \text{COH}'=106.9,$ $\text{HC}'\text{C}=110.8, q_{\text{O}}=-0.363, q_{\text{O}}=-0.3298, q_{\text{C}}=0.1507,$ $q_{\text{C}}=-0.181\pm 0.191, q_{\text{H}}=0.219, q_{\text{H}}=0.195$
43.	$\text{F}_3\text{CO}^-$	$\text{CO}=1.275, \text{CF}=1.423, \text{FCO}=117.05, q_{\text{O}}=-0.572,$ $q_{\text{F}}=-0.286, q_{\text{C}}=0.430$
44.	$\text{F}_3\text{COH}$	$\text{CO}=1.401, \text{OH}=0.991, \text{CF}=1.380, \text{COH}=104.0, \text{FCO}=110.4$

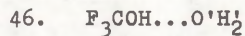


1

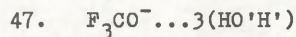
2



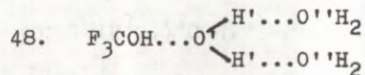
CO=1.31, CF=1.402++1.407, OH=1.40, O'H'=0.994,  
 HO'=1.037, COH=115.14, FCO=116.6, HO'H'=100.55,  
 $q_O = -0.5296$ ,  $q_C = 0.4586$ ,  $q_F = -0.242++-0.253$ ,  $q_H = 0.2332$ ,  
 $q_{O'} = -0.4676$ ,  $q_{H'} = 0.0541$



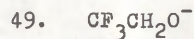
CO=1.40, CF=1.366++1.375, OH=0.997, HO'=1.589,  
 O'H'=0.985, COH=105.6, HO'H'=114.2, FCO=108.88,  
 $q_O = -0.358$ ,  $q_C = 0.520$ ,  $q_H = 0.2494$ ,  $q_F = -0.152++0.174$ ,  
 $q_{O'} = -0.33$ ,  $q_{H'} = 0.207$



CO=1.35, CF=1.387++1.394, OH=1.53, HO'=1.00,  
 O'H'=0.990, FCO=113.7, COH=113.9, HO'H'=99.9,  
 $q_O = -0.4935$ ,  $q_{O'} = -0.4321$ ,  $q_F = -0.2095++0.2127$ ,  
 $q_C = 0.4805$ ,  $q_H = 0.2241$ ,  $q_{H'} = 0.093$



CO=1.385, CF=1.37++1.378, OH=1.028, HO'=1.39,  
 O'H'=0.985, H'O'H'=1.63, O'H'=0.988, COH=106.23,  
 FCO=110.1, HO'H'=112.8, H'O'H'=116.96,  $q_O = -0.3999$ ,  
 $q_{O'} = -0.440$ ,  $q_{O''} = -0.3336$ ,  $q_F = -0.1681++-0.186$ ,  
 $q_H(OH) = 0.2684$ ,  $q_{H'} = 0.2335$ ,  $q_{H'}(O'H'_2) = 0.204$   
 CO=1.32, CF=1.383++1.389, CH=1.129, CC=1.687,  
 CCO=116.95, FCC=112.96,  $q_O = -0.5786$ ,  $q_C(CH_2) = 0.039$ ,  
 $q_C(CF_3) = 0.3266$ ,  $q_F = -0.2127++-0.2243$ ,  $q_H = -0.0687$



50.  $\text{CF}_3\text{C}'\text{H}_2\text{OH}'$   
 $q_{\text{CO}}=1.432$ ,  $\text{CF}=1.373$ ,  $\text{CC}=1.576$ ,  $\text{OH}'=0.991$ ,  
 $\text{C}'\text{H}=1.097$ ,  $\text{COH}'=103.87$ ,  $\text{CCO}=107.48$ ,  $\text{FCC}=110.27$ ,  
 $q_{\text{O}}=-0.2747$ ,  $q_{\text{H}}=0.1883$ ,  $q_{\text{H}}=0.070$ ,  $q_{\text{C}}=-0.0264$ ,  
 $q_{\text{C}}=0.427$ ,  $q_{\text{F}}=-0.149\pm 0.156$
51.  $\text{CF}_3\text{C}'\text{H}_2\text{O}^-\dots\text{H}'\text{O}'\text{H}''$   
 $\text{C}'\text{O}=1.39$ ,  $\text{CC}'=1.60$ ,  $\text{C}'\text{H}=1.11$ ,  $\text{CF}=1.380\pm 1.387$ ,  
 $\text{OH}'=1.31$ ,  $\text{H}'\text{O}'=1.077$ ,  $\text{O}'\text{H}''=0.999$ ,  $\text{C}'\text{OH}'=110.2$ ,  
 $\text{FCC}'=112.17$ ,  $\text{CC}'\text{O}=111.78$ ,  $\text{H}'\text{O}'\text{H}''=100.6$ ,  
 $q_{\text{O}}=-0.5067$ ,  $q_{\text{C}}=0.011$ ,  $q_{\text{C}}=0.3782$ ,  $q_{\text{O}}=-0.4987$ ,  
 $q_{\text{H}}=0.2252$ ,  $q_{\text{H}}=0.0214$ ,  $q_{\text{F}}=-0.188\pm 0.204$
52.  $\text{CF}_3\text{C}'\text{H}_2\text{O}^-\dots 2(\text{H}'\text{O}'\text{H}''')$   
 $E_{\text{tot}}=-593.7520$  a.u.,  $\text{C}'\text{O}=1.397$ ,  $\text{CC}'=1.59$ ,  
 $\text{C}'\text{H}=1.106$ ,  $\text{CF}=1.38$ ,  $\text{OH}'=1.40$ ,  $\text{H}'\text{O}'=1.036$ ,  
 $\text{O}'\text{H}''=0.993$ ,  $\text{C}'\text{OH}=108.95$ ,  $\text{H}'\text{O}'\text{H}''=100.5$ ,  $\text{FCC}'=112.1$ ,  
 $q_{\text{O}}=-0.474$ ,  $q_{\text{O}}=-0.467$ ,  $q_{\text{C}}=-0.02$ ,  $q_{\text{C}}=0.388$ ,  
 $q_{\text{H}}=0.0108$ ,  $q_{\text{H}}=0.2297$ ,  $q_{\text{H}}=0.06$
53.  $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$   
 $\text{CO}=1.30$ ,  $\text{CF}=1.38$ ,  $\text{CH}=1.13$ ,  $\text{CC}=1.67$ ,  $\text{FCC}=116.0$ ,  
 $q_{\text{O}}=-0.540$ ,  $q_{\text{F}}=-0.196\pm 0.204$ ,  $q_{\text{C}}(\text{CH})=-0.095$ ,  
 $q_{\text{C}}(\text{CF}_3)=0.341$ ,  $q_{\text{H}}=-0.043$
54.  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}'$   
 $\text{CO}=1.430$ ,  $\text{CH}=1.094$ ,  $\text{OH}'=0.993$ ,  $\text{CF}=1.370$ ,  $\text{CC}=1.587$ ,  
 $\text{HCO}=108.16$ ,  $\text{COH}'=104.0$ ,  $\text{FCC}=111.5$ ,  $q_{\text{O}}=-0.267$ ,  
 $q_{\text{H}}=0.198$ ,  $q_{\text{H}}=0.088$ ,  $q_{\text{F}}=-0.142\pm 0.152$ ,  
 $q_{\text{C}}(\text{CH})=0.013$ ,  $q_{\text{C}}(\text{CF}_3)=0.417$

1

2

55.	$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-\dots\text{H}'\text{O}'\text{H}''$	CO=1.367, CC=1.62, CF=1.383, CH=1.112, OH'=1.375, H'O'=1.045, O'H''=0.994, COH'=113.6, FCC=113.2, HCO=116.4, H'O'H''=100.4, $q_{\text{O}}=-0.4998$ , $q_{\text{C}}(\text{CH})=0.042$ , $q_{\text{C}}(\text{CF}_3)=0.377$ , $q_{\text{F}}=-0.171+-0.182$ , $q_{\text{O}}'=-0.477$ , $q_{\text{H}}=0.225$ , $q_{\text{H}}=-0.0036$ , $q_{\text{H}}'=0.051$
56.	$(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}'\dots\text{O}'\text{H}_2''$	CO=1.43, CF=1.37, CC=1.59, OH'=1.01, H'O'=1.61, O'H''=0.995, COH'=106.53, H'OH'=112.98, FCC=111.53, $q_{\text{O}}=-0.319$ , $q_{\text{C}}(\text{CF}_3)=0.415$ , $q_{\text{C}}(\text{CH})=0.11$ , $q_{\text{H}}=0.088$ , $q_{\text{H}}=0.2315$ , $q_{\text{F}}=-0.148+-0.164$ , $q_{\text{H}}'=0.225+-0.250$
57.	$(\text{CF}_3)_3\text{CO}^-$	CO=1.294, CC=1.69, CF=1.36, FCC=115.5, CCO=114.6, $q_{\text{O}}=-0.514$ , $q_{\text{C}}=0.1477$ , $q_{\text{C}}(\text{CF}_3)=0.3502$ , $q_{\text{F}}=-0.186+-0.189$
58.	$(\text{CF}_3)_3\text{C}'\text{OH}$	C'O=1.424, CC'=1.616+-1.622, OH=0.997, CF=1.36+-1.37, CC'O=106.1, C'OH=103.4, FCC'=113.2, $q_{\text{O}}=-0.269$ , $q_{\text{C}}=0.039$ , $q_{\text{C}}=0.455+-0.469$ , $q_{\text{H}}=0.207$ , $q_{\text{F}}=-0.145+-0.159$
59.	$(\text{CF}_3)_3\text{C}'\text{O}^-\dots\text{HO}'\text{H}'$	C'O=1.27, CC'=1.59, CF=1.361, OH=1.45, HO'=1.037, O'H'=0.994, C'OH=115.1, HO'H'=100.2, CC'O=114.55, FCC'=115.48, $q_{\text{O}}=-0.4898$ , $q_{\text{C}}=0.1504$ , $q_{\text{C}}=0.3613+-$ $+-0.3657$ , $q_{\text{F}}=-0.1700+-0.1800$ , $q_{\text{H}}=0.224$ , $q_{\text{O}}=-0.443$ , $q_{\text{H}}=0.067$



	1	2
60.	$(\text{CF}_3)_3\text{C}'\text{OH}\dots\text{O}'\text{H}'_2$	$\text{CO}=1.42$ , $\text{CF}=1.36$ , $\text{OH}=0.990$ , $\text{O}'\text{H}'=1.00$ , $\text{CC}'=1.62$ , $\text{HO}'=1.62$ , $\text{C}'\text{OH}=103.2$ , $\text{HO}'\text{H}'=113.0$ , $\text{CC}'\text{O}=106.8$ , $q_{\text{O}}=-0.3388$ , $q_{\text{C}}=0.410\pm 0.433$ , $q_{\text{C}'}=0.049$ , $q_{\text{F}}=-0.130\pm 0.14$ , $q_{\text{O}'}=-0.322$ , $q_{\text{H}}=0.243$ , $q_{\text{H}'}=0.19$
61.	$\text{FCH}_2\text{O}^-$	$\text{CO}=1.315$ , $\text{CF}=1.445$ , $\text{CH}=1.147$ , $\text{FCO}=114.9$ , $q_{\text{O}}=-0.6114$ , $q_{\text{H}}=-0.114$ , $q_{\text{F}}=-0.3031$ , $q_{\text{C}}=0.1352$
62.	$\text{FCH}_2\text{OH}$	$\text{CO}=1.425$ , $\text{CF}=1.381$ , $\text{CH}=1.03\pm 1.075$ , $\text{OH}=0.991$ , $\text{FCO}=110.6$ , $\text{COH}=104.2$ , $q_{\text{O}}=-0.297$ , $q_{\text{H}}(\text{OH})=0.191$ , $q_{\text{F}}=-0.160$ , $q_{\text{C}}=0.132$
63.	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}=1.315$ , $q_{\text{O}}=-0.384$ , $q_{\text{N}}=-0.152$
64.	$\text{NO}'\text{NO}_2$	$\text{NO}=1.27$ , $\text{NO}'=1.444$ , $\text{O}'\text{H}=0.998$ , $\text{NO}'\text{H}=100.5$ , $q_{\text{O}}=-0.1548$ , $q_{\text{O}'}=-0.1578$ , $q_{\text{N}}=0.233$ , $q_{\text{H}}=0.234$
65.	$\text{O}_2'\text{NO}^-\dots\text{HO}'\text{H}$	$\text{NO}=1.35$ , $\text{NO}'=1.30$ , $q_{\text{O}}=-0.370$
66.	$\text{O}_2'\text{NOH}\dots\text{O}'\text{H}'_2$	$\text{NO}=1.43$ , $q_{\text{O}}=-0.231$ , $q_{\text{O}'}=-0.184$ , $q_{\text{H}}=0.273$ , $q_{\text{O}'}=-0.335$ , $q_{\text{N}}=0.221$
67.	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$	$\text{NO}=1.546$ , $\text{CN}=1.522$ , $\text{CH}=1.09$ , $\text{CNO}=108.14$ , $q_{\text{O}}=-0.377$ , $q_{\text{N}}=-0.129$ , $q_{\text{C}}=-0.09$ , $q_{\text{H}}=0.07\pm 0.095$ , $\mu=4.26\text{D}$
68.	$(\text{CH}_3)_3\text{NOH}^+$	$\text{NO}=1.446$ , $\text{CN}=1.527$ , $\text{OH}=1.002$ , $\text{CH}=1.09$ , $\text{NOH}=102.91$ , $\text{CNO}=103.92$ , $q_{\text{O}}=-0.118$ , $q_{\text{C}}=-0.080$ , $q_{\text{N}}=-0.0625$ , $q_{\text{H}}=0.13$

1	2
69. $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \dots \text{H}'\text{O}'\text{H}''$	NO=1.51, CN=1.53, OH'=1.54, H'O'=1.00, O'H''=0.987, NOH'=109.82, H'O'H''=100.34, CNO=111.7, $q_0=-0.3451$ , $q_O=-0.437$ , $q_N=-0.110$ , $q_C=-0.085$ , $q_H=0.210$ , $q_{H''}=0.1027$
70. $(\text{CH}_3)_3\text{NO} \dots 3(\text{H}'\text{O}'\text{H}'')$	NO=1.4706, CH=1.09, OH'=1.58, H'O'=1.00, O'H''=0.992, CN=1.533, HCN=109.5, NOH'=111.14, H'O'H''=102.05, CNO=109.75, $q_0=-0.3028$ , $q_N=-0.0902$ , $q_C=-0.08$ , $q_H=0.09$ , $q_O=-0.430$
71. $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}^+ \dots \text{O}'\text{H}_2'$	NO=1.43, CN=1.54, OH=1.027, O'H'=0.988, HO'=1.47, CH=1.09, NOH=107.45, HO'H'=115.82, CNO=101.0, $q_0=-0.211$ , $q_N=-0.0763$ , $q_C=-0.076$ , $q_H=0.2847$ , $q_O=-0.3374$ , $q_{H_1}=0.225$
72. $(\text{CH}_3)_3\text{NOH}^+ \dots \text{O}' \begin{array}{c} \text{H}' \dots \text{O} \text{H}'' \\ \text{H}' \dots \text{O} \text{H}'' \end{array}$	NO=1.451, CN=1.54, HO'=1.235, H'O <sub>1</sub> =1.56, OH=1.10, O'H'=0.99, HO'H'=113.6, CNO=104.3, NOH=106.2, H'O <sub>1</sub> H''=130.7, O <sub>1</sub> H''=0.99, $q_0=-0.250$ , $q_N=-0.0837$ , $q_C=-0.08$ , $q_H(\text{OH})=0.2895$ , $q_{O_1}=-0.457$ , $q_H=0.260$ , $q_{O_1}= -0.436$ , $q_{H''}=0.265$
73. $\text{HCOO}^-$	$q_0=-0.5147$ , $q_C=0.1582$ , $q_H=-0.1288$
74. $\text{HC}(\text{O}')\text{OH}'$	$q_{O_1}=-0.270$ , $q_O(\text{OH})=-0.260$ , $q_H=0.074$ , $q_{H_1}=0.203$ , $q_C=0.255$

	1	2
75.	$\text{CH}_3\text{C}'\text{O}_2^-$	$\text{CC}'=1.63$ , $\text{CH}=1.087$ , $\text{CO}=1.263$ , $\text{OCO}=130.5$ , $\text{HCC}=111.4$ , $q_0=-0.5048$ , $q_{\text{C}}=-0.2317$ , $q_{\text{O}}=0.2313$ , $q_{\text{H}}=0.05$
76.	$\text{CH}_3\text{C}'(\text{O}')\text{OH}'$	$\text{CH}=1.085$ , $\text{CC}'=1.537$ , $\text{CO}'=1.2164$ , $\text{OH}'=0.4899$ , $\text{C}'\text{OH}=104.6$ , $\text{CC}'\text{O}'=126.8$ , $\text{O}'\text{C}'\text{O}=121.8$ , $q_{\text{O}}=-0.2692$ , $q_0=-0.2943$ , $q_{\text{H}}=0.2026$ , $q_{\text{C}}=0.3157$ , $q_{\text{C}}=-0.2070$ , $q_{\text{H}}=0.0834$
77.		$\text{CC}'=1.61$ , $\text{CH}=1.087$ , $\text{C}'\text{O}=1.267$ , $\text{OH}'=1.82$ , $\text{O}'\text{H}'=0.995$ , $\text{HCC}'=110.6$ , $\text{C}'\text{OH}'=105.3$ , $\text{CC}'\text{O}=115.8$ , $\text{H}'\text{O}'\text{H}'=95.5$ , $\text{OH}'\text{O}'=141.0$
78.	$\text{CH}_3\text{C}'(\text{O}')\text{OH}'\dots\text{O}''\text{H}''$	$\text{CC}=1.54$ , $\text{CO}'=1.222$ , $\text{OH}'=1.00$ , $\text{CH}=1.085$ , $\text{H}'\text{O}''=1.55$ , $\text{O}'\text{H}''=0.982$ , $\text{CO}=1.376$ , $\text{C}'\text{OH}'=105.15$ , $\text{O}'\text{C}'\text{O}=122.5$ , $\text{CC}'\text{O}=125.1$ , $\text{H}'\text{O}''\text{H}''=116.7$ , $\text{HCC}'=110.1$ , $q_0=-0.2917$ , $q_0=-0.337$ , $q_{\text{H}}=0.2337$ , $q_{\text{O}}=-0.3518$ , $q_{\text{H}}=0.2140$
79.	$\text{CH}_3\text{C}'(\text{O}_2^-)\dots 2(\text{H}'\text{O}'\text{H}'')$	$\text{C}'\text{O}=1.269$ , $\text{CC}'=1.588$ , $\text{CH}=1.086$ , $\text{OH}'=1.53$ , $\text{H}'\text{O}'=1.01$ , $\text{O}'\text{H}''=0.985$ , $\text{HCC}'=110.5$ , $\text{H}'\text{O}'\text{H}''=100.1$ , $\text{CC}'\text{O}=115.2$ , $\text{C}'\text{OH}'=121.95$ , $q_{\text{C}}=0.244$ , $q_{\text{C}}=-0.224$ , $q_0=-0.483$

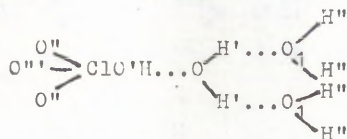


	1	2
80.	$\text{CF}_3\text{C}'\text{O}_2^-$	$\text{CC}'=1.705, \text{C}'\text{O}=1.254, \text{CF}=1.38, \text{FCC}'=113.6,$ $\text{CC}'\text{O}=112.6, q_{\text{O}}=-0.4602, q_{\text{C}}=0.3126, q_{\text{C}'}=0.2399,$ $q_{\text{F}}=-0.2098, \mu=0.2123$
81.	$\text{CF}_3\text{C}'(\text{O}')\text{OH}$	$\text{CC}'=1.590, \text{C}'\text{O}'=1.213, \text{C}'\text{O}=1.213, \text{OH}=0.989,$ $\text{CF}=1.37, \text{CC}'\text{O}'=123.11, \text{CC}'\text{O}=111.47, \text{C}'\text{OH}=104.33,$ $\text{FCC}'=108.6, q_{\text{C}}=0.4140, q_{\text{C}'}=0.2914, q_{\text{O}'}=-0.2783,$ $q_{\text{O}}=-0.2315, q_{\text{H}}=0.2204, q_{\text{F}}=-0.139$
82.	$\text{ClO}_4^-$	$\text{ClO}=2.00, \text{OClO}=109.5, q_{\text{O}}=-0.2037, q_{\text{Cl}}=-0.1851$
83.	$\text{O}''-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}'}{\text{C}}}\text{ClO}'\text{H}$	$\text{HO}'=1.006, \text{ClO}'=1.75, \text{ClO}''=2.26, (\text{в трансположении}$ $\text{относительно Н}), \text{ClO}=2.32, \text{ClO}'\text{H}=99.38, \text{OCl}'=101.25,$ $q_{\text{O}'}=-0.1103, q_{\text{O}}=-0.0603, q_{\text{O}''}=-0.0447,$ $q_{\text{Cl}}=0.0142, q_{\text{H}}=0.261, \mu=2.44\text{D}$
84.	$\text{O}_3'\text{ClO}''\dots\text{HO}''\text{H}'$	$\text{ClO}=1.98, \text{ClO}'=1.99, \text{OH}=1.61, \text{HO}''=1.00, \text{O}''\text{H}'=$ $=0.984, \text{O}'\text{ClO}=109.23, \text{ClOH}=109.1, \text{HO}''\text{H}'=99.9,$
85.	$\text{O}'''-\overset{\text{O}''}{\underset{\text{O}'''}{\text{C}}}\text{ClO}'\text{H}\dots\text{OH}_2'$	$\text{O}'\text{H}=1.049, \text{ClO}'''=2.33, \text{ClO}''=2.26, \text{ClO}'=1.77,$ $\text{HO}=1.39, \text{OH}'=0.987, \text{ClO}'\text{H}=95.8, \text{HOH}'=104.08,$ $\text{O}'''\text{ClO}'''=101.3, q_{\text{O}'}=-0.1647, q_{\text{H}}=0.295, q_{\text{Cl}}=-0.0894,$ $q_{\text{O}'''}=-0.0501, q_{\text{O}''}=-0.0680, q_{\text{O}}=-0.3266, q_{\text{H}'}=0.230,$ $\mu=5.29\text{D}$

1

2

86.

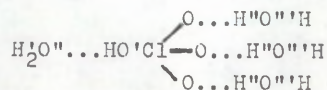


$\text{O}'\text{H}=1.139$ ,  $\text{HO}=1.178$ ,  $\text{OH}'=0.990$ ,  $\text{O}_1\text{H}''=0.985$ ,  
 $\text{ClO}'=1.77$ ,  $\text{O}''\text{ClO}''=101.3$ ,  $\text{ClO}''=2.33$ ,  $\text{ClO}''=2.26$ ,  
 $\text{ClO}'\text{H}=100.06$ ,  $\text{HOH}'=122.3$ ,  $\text{H}'\text{O}_1\text{H}''=128.3$ ,  
 $q_{\text{H}}=0.3136$ ,  $q_{\text{O}}=-0.2142$ ,  $q_{\text{O}''}= -0.0588$ ,  $q_{\text{O}''}= -0.0826$ ,  
 $q_{\text{O}}=-0.4547$ ,  $q_{\text{O}}=-0.344$ ,  $q_{\text{H}}=0.2783$ ,  $q_{\text{H}}=0.228$ ,  
 $q_{\text{Cl}}=-0.165$ ,  $\mu=10.78\text{D}$

87.  $\text{ClO}_4^- \dots 4(\text{HO}'\text{H}')$ 

$\text{ClO}=2.00$ ,  $\text{OH}=1.73$ ,  $\text{H}'\text{O}'=0.990$ ,  $\text{HO}'=0.995$ ,  
 $\text{ClOH}=99.9$ ,  $\text{HO}'\text{H}'=99.6$ ,  $\text{OClO}=109.5$ ,  $q_{\text{O}}=-0.1484++$   
 $++-0.1504$ ,  $q_{\text{Cl}}=-0.150$ ,  $q_{\text{H}}=0.204$ ,  $q_{\text{O}}=-0.392$ ,  
 $q_{\text{H}}=0.122$

88.



$\text{HO}'=1.096$ ,  $\text{H}'\text{O}''=0.987$ ,  $\text{O}''\text{H}=1.37$ ,  $\text{H}''\text{O}''=0.974$ ,  
 $\text{OH}''=1.89$ ,  $\text{ClO}=2.26++2.33$ ,  $\text{ClO}'=1.77$ ,  $\text{ClO}'\text{H}=111.8$ ,  
 $\text{H}'\text{O}''\text{H}=117.5$ ,  $\text{O}'\text{ClO}=101.3$ ,  $\text{ClOH}''=100.05$ ,  
 $\text{H}''\text{O}''\text{H}=99.7$ ,  $q_{\text{O}}=-0.175$ ,  $q_{\text{H}}(\text{O}'\text{H})=0.303$ ,  $q_{\text{O}''}= -0.341$ ,  
 $q_{\text{O}}=-0.382$ ,  $q_{\text{O}''}= -0.366$ ,  $q_{\text{H}}=0.24$ ,  $q_{\text{H}}=0.190$ ,  
 $q_{\text{H}}(\text{O}'''\text{H})=0.176$ ,  $q_{\text{Cl}}=-0.0793$ ,  $q_{\text{O}}=-0.014++-0.041$

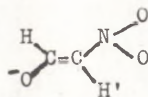
89.  $\text{NO}_2^-$ 

$\text{NO}=1.294$ ,  $\text{ONO}=114.3$ ,  $q_{\text{O}}=-0.454$

90.  $\text{HONO}'$ 

$\text{NO}'=1.224$ ,  $\text{NO}=1.42$ ,  $\text{OH}=0.993$ ,  $\text{ONO}'=108.3$ ,  
 $\text{NOH}=101.5$ ,  $q_{\text{O}}=-0.09$ ,  $q_{\text{O}}=-0.217$ ,  $q_{\text{H}}=0.213$ ,  
 $q_{\text{N}}=0.095$

91.

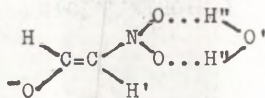


а)  $E_{\text{tot}} = -350.9400$  а.е.  $CO = 1.27$ ,  $CC = 1.42$ ,  $CH = 1.11$ ,  
 $CH' = 1.078$ ,  $CN = 1.38$ ,  $NO = 1.31$ ,  $HCO = 121.2$ ,  $GCH' = 121.7$ ,  
 $CCN = 122.4$ ,  $CNO = 120.2$ ,  $CCO = 126.28$ ,  $q_O = -0.335$ ,  
 $q_C(CHO) = 0.1025$ ,  $q_C(CH') = -0.1646$ ,  $q_H = 0.0095$ ,  
 $q_{H'} = 0.0128$ ,  $q_N = 0.0816$ ,  $q_O(NO)_2 = -0.3385$ ,  $NO_2^-$ -  
 группа в плоскости  $HC(O^-)CH'$

б)  $E_{\text{tot}} = -350.9050$  а.е.

$CO = 1.24$ ,  $CC = 1.385$ ,  $CH = 1.114$ ,  $CH' = 1.071$ ,  
 $CN = 1.495$ ,  $NO = 1.28$ ,  $HCO = 120.44$ ,  $GCH' = 123.8$ ,  
 $CCN = 122.07$ ,  $CNO = 120.38$ ,  $CCO = 126.7$ ,  $q_O = 0.4316$ ,  
 $q_C(CHO) = 0.0924$ ,  $q_C(CH') = 0.211$ ,  $q_H = 0.00$ ,  
 $q_N = 0.1096$ ,  $q_O(NO_2) = -0.2623$ ,  $NO_2^-$ -группа в пер-  
 пендикулярном положении к плоскости  $HC(O^-)CH'$

92.

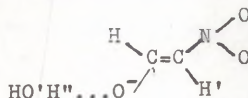


$E_{\text{tot}} = -425.9360$  а.е.

$CO = 1.24$ ,  $CC = 1.43$ ,  $CH = 1.08$ ,  $CH' = 1.075$ ,  $CN = 1.38$ ,  
 $NO = 1.32$ ,  $OH'' = 1.77$ ,  $O'H'' = 0.990$ ,  $HCO = 120.7$ ,  
 $GCH' = 122.4$ ,  $CCN = 121.7$ ,  $CNO = 120.4$ ,  $CCO = 126.6$ ,  
 $OH''O' = 146.2$ ,  $H''O'H'' = 96.4$ ,  $NOH'' = 108.6$ ,  $q_O = -0.3373$ ,  
 $q_C(CHO) = 0.1075$ ,  $q_C(CH') = -0.1382$ ,  $q_N = 0.0801$ ,  
 $q_O(NO_2) = -0.325$ ,  $q_O(H_2O) = -0.4604$ ,  $q_H(H_2O) = 0.1784$ ,  
 $NO_2^-$ -группа в плоскости  $HC(O^-)CH'$



93.



$$E_{\text{tot}} = -425.9300 \text{ a.e.}$$

CO=1.26, CC=1.396, CH=1.105, CH'=1.07, CN=1.43,  
 NO=1.30, OH''=1.477, O'H''=1.013, O'H''=0.987,  
 HCO=119.95, CCH=123.3, CCN=121.8, CNO=119.9,  
 CCO=126.3, COH''=106.83, HO'H''=100.23,  
 $q_O = -0.3823$ ,  $q_C(\text{CHO}) = 0.1123$ ,  $q_C(\text{CH}') = -0.1517$ ,  
 $q_H(\text{CHO}) = 0.033$ ,  $q_{H'} = 0.0242$ ,  $q_N = 0.0935$ ,  $q_O(\text{NO}_2) =$   
 $= -0.30$ ,  $q_{O'} = -0.4423$ ,  $q_{H''} = 0.229$ ,  $q_{H'} = 0.0885$   
 NO<sub>2</sub>-группа копланарна с OCH=CH системой

94. HF

$$E_{\text{tot}} = -98.5729, \text{HF} = 0.956, q_F = -0.209$$

95. F<sup>-</sup>...HOH'

$$\text{FH} = 1.071, \text{OH} = 1.227, \text{OH}' = 1.015, \text{HOH}' = 101.2,$$

$$q_F = -0.534, q_H = 0.195, q_O = -0.587, q_{H'} = -0.074,$$

$$E_{\text{tot}} = -172.1540 \text{ a.e.}$$

Как правило, приведены данные для наиболее стабильных конформации. За исключением некоторых систем, которые не входили в Табл. I-3 полные энергии систем приведены в указанных таблицах.

Для упрощения представления геометрии в графе 2 настоящей таблицы принята следующая форма записи: а) длины связей приведены (в Å) после указания атомов образующих конкретную связь (напр., HO=1.045), б) валентные углы (в градусах) следуют после указания соответствующих атомов, образующих этот угол (напр., в случае молекулы воды, виде записи: HOH=100.02).

Как правило, конформационные углы не указаны. Заряды (заселенности по Малликену) на атомах даны в единицах заряда электрона.

В случае частиц 57—60, видимо, не достигнута полная оптимизация геометрии.

УДК 539.194 + 541.6

## ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ

### 9. Гидроксиламины

У.Х. Мёльдер, И.А. Коппель, Р.Й. Пиквер, Ю.Д. Тапфер

Кафедра геофизики, лаборатория химической кинетики  
и катализа и вычислительный центр Тартуского гос-  
университета, г. Тарту, ЭССР

Институт химической и биологической физики АН ЭССР,  
г. Таллин, ЭССР

Поступило 23 сентября 1987 г.

Проведен анализ ФЭ спектров 6 метилзамещенных  
гидроксиламина с использованием неэмпирически  
(система программ Гауссиан-80, базисы STO-3G,  
3-21G и 4-31G и полуэмпирических (HAM/3 и  
CNDO/2 методов квантовохимического расчета. Для  
молекул  $\text{HONMe}_2$ ,  $\text{MeONH}_2$  и  $\text{MeONHMe}$  снят ФЭ  
спектр.

В настоящей серии работ<sup>I—8</sup> проведен анализ ФЭ спектров  
различных классов органических молекул, используя как эмпири-  
ческие зависимости (IP от энергии связи внутренних электро-  
нов, от сродств к протону, сопоставление ФЭ спектров гомоло-  
гических рядов и т.д.), так и квантово-химические расчеты. В  
настоящей работе экспериментальные ФЭ спектры некоторых N-  
и O- алкилзамещенных гидроксиламинов  $\text{R}_1\text{R}_2\text{ONR}_3\text{R}_4$  сопоставле-  
ны собственными значениями энергии по теореме Куупманса как  
на уровне неэмпирических расчетов (базисы STO-3G и 3-21G  
в системе программ ГАУССИАН-80), так и полуэмпирических рас-  
четов методами CNDO/2 и HAM/3.



## Экспериментальная часть

Использованная в данной работе аппаратура и методика эксперимента описаны в работе<sup>1</sup>. Так как спектрометр задерживающего поля имеет достаточно высокую эффективность при собрании электронов, а чувствительность к электронам различной кинетической энергией отличается сравнительно мало, ток фотоэлектронов регистрируется динамическим электрометром. Представленные спектры являются результатом повторного сканирования. Вертикальные IP определены на месте максимума соответствующего пика и точность их определения составляет от 0.05 до 0.1 эВ. Строго говоря, IP, определенные из ФЭ спектров, можно считать адиабатическими только в том случае, если при анализе колебательной структуры полосы данный переход идентифицирован как 0-0 переход. Наша практика показывает, что IP, определенные как начало спектральной полосы, смещенной в энергетической шкале на расстояние полуширины линии аргона, совпадают с определенными по фотоионизационной методике IP с точностью  $\pm 0.03$  эВ.

Полученные ФЭ спектры трех метилзамещенных гидроксил-аминов приведены на рис. 1. Некоторые данные о спиртах этих соединений были приведены в работе<sup>9</sup>.

Измеряемые вещества синтезировались стандартными способами из соответствующих гидрохлоридов под воздействием КОН непосредственно в ходе эксперимента. Так как ФЭ спектр имеет приблизительно одинаковую чувствительность ко всем присутствующим соединениям, имеются определенные трудности в разделении линий воды и соответствующего гидроксил-амина в спектре смеси. Перед снятием спектра образцы повторно вымораживали жидким азотом, откачивали и снова расправляли. Благодаря хорошей летучести гидроксил-аминов нам удалось подавить спектр воды до минимума и получить достоверные ФЭ спектры этих соединений<sup>\*</sup>. Спектры гидроксил-амина и 0-метил-гидроксил-амина хорошо совпадают с приведенными в работе<sup>10</sup>. Для наиболее тяжелого амина  $\text{MeONMe}_2$  эта методика не

\* Исключением было лишь  $\text{NONMe}_2$ , в случае которого не удалось надежно определить даже первый потенциал ионизации.

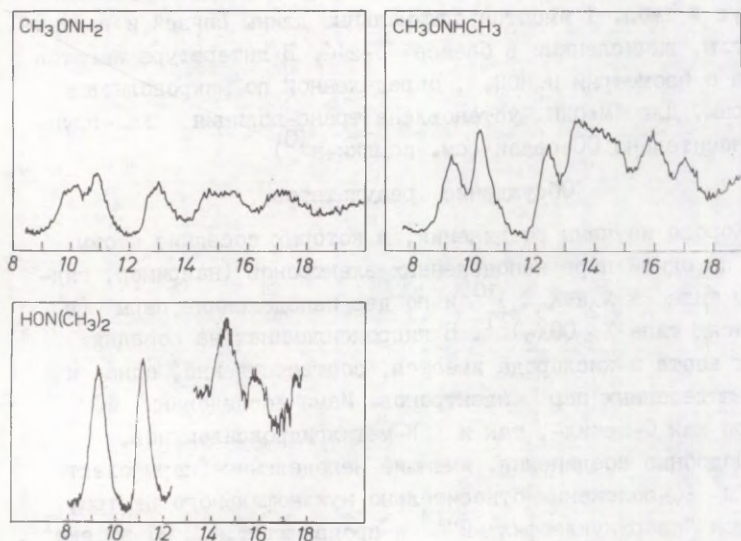


Рис. 1. ФЭ спектры метил-производных гидроксил-амина.

привела к успеху и нами надежно определены лишь первые адиабатический и вертикальный ИР.

В таблице I собраны как литературные, так и определенные нами из ФЭ спектров значения потенциалов ионизации (ИР), а также имеющиеся результаты квантовохимических расчетов. Последовательным значениям  $IP_i$  сопоставлены расчетные собственные значения энергии ( $-\xi_i$ ) в соответствии с теоремой Купманса. Наряду с симметрией МО указывается также приближенный характер их локализации (используются общепринятые обозначения). Приведены и полные энергии молекул, достиг-

нутые в расчетах. Все неэмпирические расчеты проведены нами с полной оптимизацией геометрии. Подобные расчеты в расщепленном базисе 3-21G практически точно воспроизводят экспериментальные геометрии молекул, поэтому для всех изученных молекул в табл. I имеются оптимальные длины связей и валентные углы, вычисленные в базисе 3-21G. В литературе имеются данные о геометрии  $\text{H}_2\text{NOH}$ , определенной по микроволновым спектрам. Для  $\text{MeONH}_2$  установлена транс-позиция  $\text{NH}_2$ -группы относительно  $\text{OC}$ -связи (см. ссылки в<sup>10</sup>).

### Обсуждение результатов

Хорошо изучены соединения, в которых соседние атомы имеют по одной паре неподеленных электронов (например, гидразины типа  $\text{X}_1\text{X}_2\text{NNX}_3\text{X}_4$ )<sup>10</sup> и по две неподеленные пары (в пероксидах типа  $\text{X}_1\text{X}_2\text{OOX}_3\text{X}_4$ )<sup>11</sup>. В гидроксилaminaх на соседних атомах азота и кислорода имеется, соответственно, одна и две неподеленных пар электронов. Нами исследованы ФЭ спектры как *O*-метил-, так и *N*-метилгидроксилaminов.

Подобные соединения, имеющие неподеленные пары электронов в  $\alpha$ -положении относительно нуклеофильного центра, являются "сверхнуклеофилами"<sup>14</sup> и проявляют т.н.  $\alpha$ -эффект<sup>11</sup>, основной причиной которого принято считать взаимодействие неподеленных пар электронов через пространство<sup>15</sup>.

Ранние расчеты этих соединений проводились без оптимизации геометрии, используя экспериментальные или стандартные значения длин связей и валентных углов для вычисления определенных параметров молекул, в том числе и конформационных барьер<sup>16</sup>. В работе<sup>17</sup> интерпретированы ФЭ спектры гидроксилamina и *o*-метилгидроксилamina, исходя из полуэмпирического CNDO/2 расчета. Только в работе<sup>12</sup> выполнен неэмпирический расчет гидроксилamina и его фторпроизводных с полной оптимизацией геометрии, используя базисы STO-3G и 4-31G.

Полуэмпирический CNDO/2 расчет с использованием экспериментальной геометрии репродуцирует конформацию молекулы гидроксилamina неверно. Структура с конформационным углом  $\varphi = 180^\circ$  (см. на рис. 2) оказывается на 2.13 ккал/моль стабильнее, чем экспериментально установленная  $\varphi = 0^\circ$ . Этот результат согласуется с результатами работы, но противоречит



Таблица I

Потенциалы ионизации гидроксилминов, определенные из  
 ФЭС и вычисленные различными методами орбитальные энер-  
 гии ( $-\epsilon_i$ ), в эВ

CND0/2 <sup>b</sup>			HAM/3 <sup>c</sup>			STO-3G <sup>d</sup>		
$IP_v^a$								
$-\epsilon_i$	MO		$-\epsilon_i$	MO		$-\epsilon_i$	MO	
10.59	15.05	5a' $n_N, \sigma_{OH}$	10.59	5a' $n_N$		9.14	7a' $n_N$	
11.70	15.77	2a" $n_O$	11.50	2a" $n_O$		10.34	2a" $n_O$	
15.50	20.37	4a' $\sigma_{NO}$	15.33	4a' $\sigma_{NO}$		14.24	6a' $\sigma_{NO}$	
16.80	22.30	3a' $\sigma_{OH, n_N}$	16.32	3a' $\sigma_{OH, n_N}$		15.59	5a' $\sigma_{OH}$	
(17.0)	22.86	1a" $\pi_{NO, \pi_{NH_2}}$	17.68	1a" $\pi_{NH_2}$		16.56	1a" $\pi_{NH_2}$	

3-21G <sup>e</sup>			4-31G <sup>f</sup>			6-31G <sup>g</sup>		
$-\epsilon_i$	MO		$-\epsilon_i$	MO		$-\epsilon_i$	MO	
11.04	7a' $n_N$		11.55	7a' $n_N$		11.59	7a' $n_N$	
12.69	2a" $n_O$		13.14	2a" $n_O$		13.19	2a" $n_O$	
15.76	6a' $\sigma_{NO}$		16.32	6a' $\sigma_{NO}$		16.38	6a' $\sigma_{NO}$	
17.46	5a' $\sigma_{OH}$		18.05	5a' $\sigma_{OH}$		18.11	5a' $\sigma_{OH}$	
18.48	1a" $\pi_{NH_2}$		18.83	1a" $\pi_{NH_2}$		18.87	1a" $\pi_{NH_2}$	

а -- см. <sup>10</sup>, а также <sup>11</sup>; эта работа:  $IP_a^{(1)} = 10.00$  эВ,  
 $IP_a^{(2)} = 11.5$  эВ,  $IP_v^{(1)} = 10.56$  эВ,  $IP_v^{(2)} = 11.69$  эВ.

б --  $E_{tot} = -32.4204$  а.е., эта работа.

в -- эта работа, экспериментальная геометрия.

г --  $E_{tot} = -129.2631$  а.е., эта работа.

д --  $E_{tot} = -130.2564$  а.е., эта работа; оптимальная геометрия:  $NH = 1.008$  Å,  $NO = 1.468$  Å,  $OH = 0.967$  Å,  
 $HNO = 104.54^\circ$ ,  $NOH = 102.87^\circ$ ,  $HNH = 108.88^\circ$ .

е --  $E_{tot} = -130.7918$  а.е., см. <sup>10</sup>, <sup>12</sup>, эта работа,  
 $E_{tot}^{(HONH_3^+)} = -131.1158$  а.е., оптимальная геометрия:  
 $NO = 1.440$  Å,  $H1N = 1.0113$  Å,  $NH = 1.0098$  Å,  $OH =$   
 $= 0.965$  Å,  $NOH = 110.41^\circ$ ,  $HNO = 106.6^\circ$ ,  $H1NO = 113.3^\circ$ ;  
 $E_{tot}^{(H_2NO^-)} = -130.1392$  а.е., оптимальная геометрия:

Продолжение таблицы I

NO = 1.506 Å, HN = 1.015 Å, HNO = 106.5°, HNH = 105.7°,  
 $PA_{calc} = 409.3$  ккал/моль.  
 з --  $E_{tot} = -130.9232$  а.е., см. <sup>10</sup>, экспериментальная геометрия <sup>13</sup>: NH = 1.016 Å, NO = 1.453 Å, OH = 0.962 Å, HNH = 107.1°, HNO = 103.25°, NOH = 101.4°, NH<sub>2</sub> транс-относительно OH.

2. NONHMe <sup>14</sup>

CNDO/2 <sup>a</sup>		HAM/3 <sup>b</sup>		STO-3G <sup>c</sup>		3-21G <sup>d</sup>	
- $\epsilon_1$	MO	- $\epsilon_1$	MO	- $\epsilon_1$	MO	- $\epsilon_1$	MO
13.17	$n_N$	9.65	$n_N$	8.51	$n_N$	10.44	$n_N$
14.69	$n_O$	10.91	$n_O$	10.17	$n_O$	12.42	$n_O$
17.58	$\pi_{CH_3}, \sigma_{NO}$	13.62	$\pi_{CH_3}$	13.10	$\sigma_{NO}$	14.36	$\sigma_{NO}$
19.30	$\sigma_{OH}, \pi_{CH_3}$	14.05	$\pi_{CH_3}$	13.92	$\sigma_{OH}, \pi_{CH_3}$	15.26	$\sigma_{OH}, \pi_{CH_3}$
21.37	$\sigma_{NC}, \sigma_{NH}$	14.71	$\sigma_{NO}$	14.28	$\sigma_{NC}, \sigma_{CH}$	15.84	$\sigma_{NC}, \pi_{CH_3}$
						17.82	$\sigma_{OH}, \pi_{CH_3}$

ж -- ФЭ спектр неизвестен (см. текст).

а --  $E_{tot} = -41.0848$  а.е., эта работа.

б -- оптимальная 3-21G геометрия.

в --  $E_{tot} = -167.8409$  а.е., эта работа.

г --  $E_{tot} = -169.0723$  а.е., эта работа; оптимальная геометрия; NO = 1.467 Å, NH = 1.008 Å, OH = 0.967 Å, CN = 1.478 Å, H1C = 1.079 Å, HC = 1.083 Å, CNO = 105.60°, HCN = 109.95°, H1CN = 108.36°, HNO = 103.62°, NOH = 103.89°.

Продолжение таблицы I

3. HONMe

IP <sub>v</sub> <sup>a</sup>		CND0/2 <sup>b</sup>		HAM/3 <sup>c</sup>		STO-3G <sup>d</sup>		3-21G <sup>e</sup>	
		-ε <sub>i</sub>	MO	-ε <sub>i</sub>	MO	-ε <sub>i</sub>	MO	-ε <sub>i</sub>	MO
9.22	12.67	8a"	n <sub>N</sub>	9.46	8a'	n <sub>N</sub>	8.11	11a'	n <sub>N</sub>
11.08	14.22	5a"	n <sub>O</sub>	10.71	5a"	n <sub>O</sub>	9.95	6a"	n <sub>O</sub>
				13.21	4a"	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	12.57	10a'	σ <sub>NO</sub>
				13.45	3a"	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	13.14	5a"	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
(13.0)				13.72	7a'	σ <sub>NO</sub>			
				14.08	6a'	σ <sub>OH, π<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>			
14.55	17.35	7a'	σ <sub>NO, π<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>	14.95	2a"	σ <sub>NC</sub>	13.93	9a'	σ <sub>OH</sub>
	17.44	4a"	n <sub>O, π<sub>CH<sub>3</sub></sub></sub>	15.21	5a'		14.17	4a"	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
15.8	19.12	3a"	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	16.24	4a'		15.45	3a"	σ <sub>NC</sub>

а -- IP<sub>a</sub><sup>(1)</sup> = 8.60 эВ, IP<sub>a</sub><sup>(2)</sup> = 10.80 эВ; эта работа, спектр снят Я.Я. Виллемом (ТТУ).

б -- E<sub>tot</sub> = -49.7681 а.е., эта работа; в -- эта работа, оптимальная 3-21G геометрия.

г -- E<sub>tot</sub> = -206.4263 а.е., эта работа.

д -- E<sub>tot</sub> = -207.8906 а.е., эта работа; оптимальная геометрия: NO = 1.466 Å, OH = 0.968 Å, CN = 1.472 Å, H1C = 1.086 Å, HC = 1.080 Å, CNO = 104.89°, HCN = 108.65°, H1CN = 111.28°, HON = 103.97°.



Продолжение таблицы I

4. MeONH<sub>2</sub>

IP <sub>v</sub> <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>b</sup>		HAM/3 <sup>c</sup>	
	- ε <sub>i</sub>	MO	- ε <sub>i</sub>	MO
10.16	13.87	7a' n <sub>N</sub>	9.77	7a' n <sub>N</sub>
10.93	14.14	3a" n <sub>O</sub> , π <sub>NH<sub>2</sub></sub>	10.34	3a" n <sub>O</sub>
12.94	17.39	6a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , σ <sub>NO</sub> <sup>2</sup>	13.15	6a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
15.0	19.15	2a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , π <sub>NH<sub>2</sub></sub>	14.70	2a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
	21.23	5a' σ <sub>CO</sub> , σ <sub>NO</sub>	14.89	5a' σ <sub>CO</sub>
17.31	24.34	4a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , σ <sub>NO</sub>	16.55	4a' σ <sub>NO</sub>
17.31	25.14	1a" π <sub>NH<sub>2</sub></sub> , n <sub>O</sub>	17.20	1a" π <sub>NH<sub>2</sub></sub> , n <sub>O</sub>

STO-3G <sup>d</sup>		4-31G <sup>e</sup>		3-21G <sup>f</sup>	
- ε <sub>i</sub>	MO	- ε <sub>i</sub>	MO	- ε <sub>i</sub>	MO
8.68	10a' n <sub>N</sub>	11.25	10a' n <sub>N</sub>	10.84	10a' n <sub>N</sub>
9.58	3a" n <sub>O</sub>	12.39	3a" n <sub>O</sub>	11.54	3a" n <sub>O</sub>
12.46	9a' σ <sub>NO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	13.96	9a' n <sub>O</sub>	13.65	9a' σ <sub>NO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
14.36	8a' σ <sub>CO</sub>	17.21	2a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , π <sub>NH<sub>2</sub></sub>	15.93	8a' σ <sub>CO</sub>
14.78	2a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	17.62	8a' σ <sub>CO</sub>	16.11	2a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
16.12	7a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	18.32	7a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	17.35	7a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
17.21	1a" π <sub>NH<sub>2</sub></sub> , n <sub>O</sub>	19.41	1a" π <sub>NH<sub>2</sub></sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	18.67	1a" π <sub>NH<sub>2</sub></sub>

а -- IP<sub>a</sub><sup>(1)</sup> = 9.55 эВ, IP<sub>a</sub><sup>(2)</sup> = 10.5 эВ; эта работа; см. также 10, 11; б -- E<sub>tot</sub> = -41.0869 а.е., эта работа;

в -- оптимальная 3-21G геометрия, эта работа;

г -- E<sub>tot</sub> = -167.8447 а.е.; транс-конформация на 1.82 кал/моль менее устойчивая, чем цис-форма для протонированной формы MeONH<sub>3</sub><sup>+</sup> E<sub>tot</sub> = -168.2483 а.е.

д -- E<sub>tot</sub> = -169.7077 а.е., см. 11.

е -- E<sub>tot</sub> = -169.0672 а.е., эта работа; оптимальная геометрия: NO = 1.463 Å, NH = 1.009 Å, CO = 1.447 Å, HC = 1.081 Å, HNO = 104.05°, CON = 110.44°, HCO = 108.92°, HICO = 109.66°.

## Продолжение таблицы I

## 5. MeONHMe

IP <sub>v</sub> <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>b</sup>		HAM/3 <sup>c</sup>		3-21G <sup>d</sup>	
	-ε <sub>i</sub>	MO	-ε <sub>i</sub>	MO	-ε <sub>i</sub>	MO
9.39	13.45	n <sub>N</sub>	9.48	n <sub>N</sub>	10.31	n <sub>N</sub>
10.22	15.51	n <sub>O</sub>	9.95	n <sub>O</sub>	11.39	n <sub>O</sub>
12.61	16.22	σ <sub>NC</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	12.28	σ <sub>NO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	13.24	σ <sub>NO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
13.95	16.27	σ <sub>CO</sub> , σ <sub>NH</sub>	13.46	σ <sub>NO</sub>	14.61	σ <sub>CO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
			13.67	π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , σ <sub>NC</sub>	15.06	π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , σ <sub>NC</sub>
			14.62	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	19.95	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
(14.5)			14.94	σ <sub>CO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	16.85	σ <sub>CO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
			15.66	σ <sub>NO</sub>		
16.11	18.10	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	16.38		17.06	π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , σ <sub>NO</sub>
17.25	20.75	π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	20.89		18.39	

а -- IP<sub>a</sub><sup>(1)</sup> = 8.92 эВ, IP<sub>a</sub><sup>(2)</sup> = 10.0 эВ ; IP<sub>a</sub><sup>(3)</sup> = 12 эВ;  
эта работа; б -- E<sub>tot</sub> = -49.7207 а.е., эта работа;

в -- оптимальная 3-21G<sup>tot</sup> геометрия, эта работа;

г -- E<sub>tot</sub> = -207.8833 а.е., эта работа; оптимальная геометрия: NO = 1.461 Å, NH = 1.009 Å, CO = 1.448 Å, HC = 1.81 Å, CN = 1.479 Å, CNO = 105.82°, H1CN = 112.16°, HCN = 108.53°, HNO = 103.15°, CON = 110.67°, HCO = 109.13°, H1CO = 109.71°.

6. MeONMe<sub>2</sub>

IP <sub>v</sub> <sup>a</sup>	CNDO/2 <sup>b</sup>		HAM/3 <sup>c</sup>	
	-ε <sub>i</sub>	MO	-ε <sub>i</sub>	MO
9.33	12.43	10a' n <sub>N</sub>	9.09	10a' n <sub>N</sub>
	13.64	6a" n <sub>O</sub>	9.94	6a" n <sub>O</sub>
	16.24	9a' σ <sub>NO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	12.29	9a' σ <sub>NO</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
	16.99	5a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	12.81	5a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
	18.45	8a' σ <sub>CO</sub>	13.41	4a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
	19.01	4a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	13.43	8a' π <sub>O</sub>
	19.75	3a" π <sub>CH<sub>3</sub></sub> , σ <sub>NO</sub>	13.84	3a" σ <sub>NC</sub> , π <sub>CH<sub>3</sub></sub>
	20.35	7a' π <sub>CH<sub>3</sub></sub>	14.23	7a'

Продолжение таблицы I

STO-3G <sup>d</sup>			3-21G <sup>e</sup>		
$-\epsilon_i$	MO		$-\epsilon_i$	MO	
8.06	14a'	$n_N$	9.91	14a'	$n_N$
9.28	7a"	$n_O$	11.26	7a"	$n_O$
11.68	13a'	$\sigma_{NO}$	13.00	13a'	$\sigma_{NO}$
12.99	6a"	$\sigma_{NC}, \pi_{CH_3}$	14.06	6a"	$\sigma_{NC}, \pi_{CH_3}$
13.14	12a'	$\sigma_{CO}$	14.38	12a'	$\sigma_{CO}$
14.17	5a"	$\pi_{CH_3}$	14.94	5a"	$\pi_{CH_3}$
14.42	4a"	$\pi_{CH_3}$	15.72	4a"	$\pi_{CH_3}$
14.86	11a'	$\pi_{CH_3}$	15.85	11a'	$\pi_{CH_3}$
			17.50		
			17.55		

- (I)  
 а -- эта работа,  $IP_a = 8.78$  эВ,  
 б --  $E_{tot} = -58.4508$  а.е., эта работа  
 в -- оптимальная 3-21G геометрия, эта работа,  
 г --  $E_{tot} = -245.0109$  а.е., эта работа,  
 д --  $E_{tot} = -246.7016$  а.е., эта работа; оптимальная геометрия:  $NO = 1.460$  Å,  $CO = 1.448$  Å,  $CN = 1.473$  Å,  $H1C = 1.086$  Å,  $HC = 1.080$  Å,  $H1C$  (в MeO) =  $1.079$  Å,  $HC$  (в MeC) =  $1.082$  Å,  $CNO = 104.95^\circ$ ,  $H1CN = 111.28^\circ$ ,  $HCN = 108.71^\circ$ ,  $CON = 111.11^\circ$ ,  $H1CO = 109.65^\circ$ ,  $HCO = 109.18^\circ$ .

работе<sup>17</sup>. Полуэмпирический расчет методом HAM/3 различных структур, полученных поворотом OH-связи относительно неподеленной пары азота (угол  $\psi$ ) (при фиксированных длинах связей), указывает на небольшое предпочтение экспериментально установленной конформации. На рис. 2 представлена зависимость энергий MO от угла  $\psi$ , рассчитанная методом HAM/3. Надо учесть, что две выше занятые орбитали являются смесью от  $n_O$  и  $n_N$  а статистический вес их участия зависит от угла  $\psi$ .

На основе этих результатов и результатов неэмпирических расчетов молекул с полной оптимизацией геометрии можно сделать следующий простой вывод: в гидроксиламине и в его метилпроизводных наиболее стабильной является та конформа-



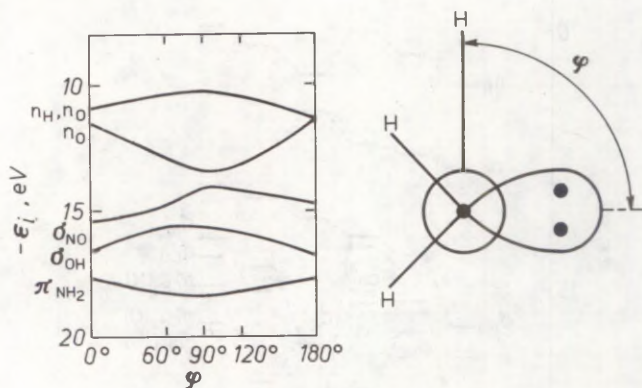


Рис. 2. Диаграмма Уолфа молекулы  $NONH_2$  согласно расчетам по методу HAM/3 (фиксированная 3-21G оптимальная геометрия).

ция, в которой  $\sigma$ -эффект или взаимное отталкивание неподеленных пар электронов минимальное. Как указывается в работе<sup>16</sup>, для электроотрицательных заместителей этих соединений вышеуказанное правило может не соблюдаться. С точки зрения квантовохимического анализа ФЭ спектры алкилзамещенных гидроксиламинов следует считать относительно простым объектом исследования, так как они имеют две хорошо разрешенные полосы, соответствующие ионизации неподеленной пары азота и кислорода. Метилзамещение у азота и у кислорода приводит к сдвигу полос неподеленных пар электронов этих атомов в соответствии с индукционным эффектом заместителя. При этом перекрывания указанных полос не происходит. На рис. 3, по данным неэмпирических расчетов в базе 3-21G, изображена корреляционная диаграмма энергии МО ( $-\epsilon_i$ ) всех

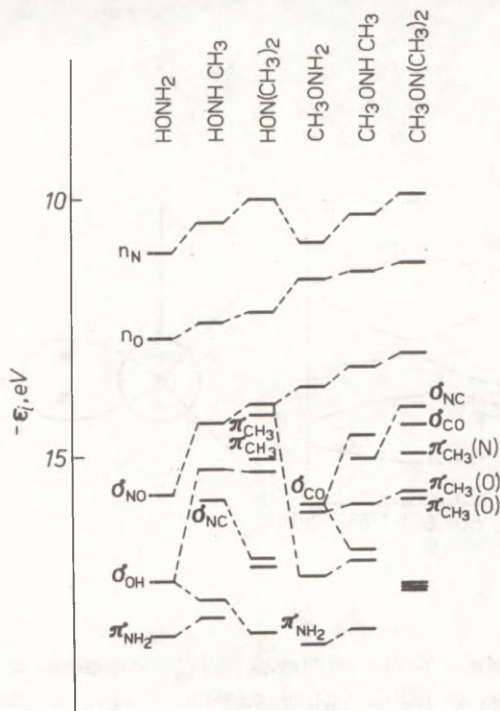


Рис. 3. Корреляционная диаграмма 3-21G энергии МО для метилзамещенных гидроксиламина.

шести метилзамещенных гидроксиламинов.

При увеличении количества метильных групп энергия  $\sigma$ -орбитали N-O связи постоянно растет, причем метилзамещение у кислорода вызывает смешивание этой орбитали с  $\pi_{CH_3}$  орбиталью.

Замещение у атома азота вызывает заметное смешивание  $\pi_{CH_3}$  орбитали с  $\sigma$ -орбиталями, хотя в пределах неэмпирических расчетов общая последовательность МО сохраняется. В методе НАМ/З смешивание менее ярко выражено и орбитали метильной группы  $\pi_{CH_3}$  характера расположены выше  $\sigma_{NO}$  орбитали. Появление метильной группы у кислорода вызывает анало-

гичные изменения в спектре.

В таблице 2 собраны результаты статистической обработки вычисленных различными квантовохимическими методами спектров (т.е. собственных значений  $-\xi_1$  отдельных молекул в рамках уравнения:

$$IP_1 = a + b(-\xi_1), \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  — постоянные,  $IP_1$  — последовательные экспериментальные потенциалы ионизации из ФЭ спектра

Для тех соединений, ФЭ спектр которых неизвестен, проверялась корреляция между независимыми расчетами НАМ/3 и неэмпирическим расчетом на базисе 3-21G. Как для HONHMe, так и для MeONMe<sub>2</sub> коэффициент корреляции достиг 0.990 и стандартное отклонение было в пределах 0.2÷0.35 эВ.

Судя по статистическим характеристикам из табл. 2, все методы расчета описывают спектры исследуемых молекул удовлетворительно. По условиям наибольшей близости коэффициентов регрессии ур. (1) к их идеальным значениям ( $a = 0$  и  $b = 1.0$ ) следует признать, что в данном случае как полумпирический CNDO/2 метод, так и неэмпирические расчеты в минимальном (STO-3G) базисе явно уступают расчетам как по методу НАМ/3, так и с использованием расщепленных базисов 3-21G, 4-31G и 6-31G.

Определенной, хотя и неполной характеристикой нуклеофильности молекул можно признать сродство к протону. В исследуемых соединениях центром протонирования скорее всего является атом азота<sup>19-22</sup>. CNDO/2 расчет сродств к протону в ккал/моль исследуемых молекул с учетом корреляционных соотношений между экспериментальными и расчетными значениями сродства к протону, приведенных в работе<sup>23</sup> (в скобках указано некорректированное расчетное значение PA), предсказывает следующие значения для PA гидроксиламинов:

H <sub>2</sub> NOH	196.0 (277.7)	HONHMe	209.6 (300.3)
MeONH <sub>2</sub>	210.1 (301.1)	HONMe <sub>2</sub>	215.3 (309.8)
MeONHMe	201.0 (286.0)	MeONMe <sub>2</sub>	218.3 (314.6)

Пересчет при помощи корреляционных соотношений из работы<sup>20</sup>, рассчитанных с использованием неэмпирических методов расче-



Таблица 2

Результаты регрессионного анализа спектров, согласно уравнению (I)

№ пп	Соединение	Метод	a	b	r	S	n
1.	$\text{H}_2\text{NOH}$	CNDO/2	-1.804(0.903)	0.841(0.049)	0.997	0.30	4
		HAM/3	-0.534(0.414)	1.055(0.030)	0.999	0.15	4
		STO-3G	1.739(0.017)	0.966(0.004)	0.999	0.03	4
		3-21G	-0.842(1.068)	1.017(0.075)	0.995	0.38	4
		4-31G	-1.142(0.988)	1.001(0.066)	0.996	0.34	4
		6-31G	-1.149(0.989)	0.998(0.066)	0.996	0.34	4
2.	$\text{HONMe}_2$	CNDO/2	-3.900(1.265)	1.041(0.077)	0.997	0.37	14
		HAM/3	-1.375(0.606)	1.140(0.049)	0.998	0.23	4
		STO-3G	2.137(0.237)	0.885(0.019)	0.999	0.12	4
		3-21G	-0.683(0.811)	0.982(0.059)	0.996	0.32	4
3.	$\text{MeONH}_2$	CNDO/2	1.666(0.904)	0.647(0.049)	0.989	0.45	6
		HAM/3	0.362(0.737)	0.999(0.056)	0.995	0.33	6
		STO-3G	2.250(0.447)	0.905(0.036)	0.998	0.23	6
		3-21G	-1.047(0.440)	1.033(0.031)	0.999	0.18	6
		4-31G	-0.447(1.270)	0.927(0.085)	0.992	0.53	6
4.	$\text{MeONHMe}$	CNDO/2	-2.621(1.604)	0.892(0.090)	0.980	0.69	6
		HAM/3	-0.846(0.341)	1.094(0.026)	0.999	0.17	6
		3-21G	-2.319(0.790)	1.119(0.050)	0.995	0.35	6

\* r — коэффициент корреляции, s — стандартное отклонение (в аВ), n — число точек. В скобках для a и b указаны их доверительные пределы.

та величин  $\text{PA}_{\text{calc}}$  для  $\text{H}_2\text{NOH}$  приводит к следующим наиболее вероятным "экспериментальным" значениям  $\text{PA}_{\text{exp}}$ :

Базис	$\text{PA}_{\text{calc}}$	$\text{PA}_{\text{exp}}$
STO-3G	246.7 <sup>20,21,a</sup>	201.7 <sup>a,b</sup>
3-21G	209.9 <sup>21</sup>	195.5
4-31G	204.1 <sup>a</sup>	195.8

6-31G<sup>21</sup>205.9<sup>21</sup>

198.9

MP4/6-31G<sup>21</sup>189.9<sup>24</sup>

190.3

Средняя величина 196.4

а — эта работа, б — величина РА для  $\text{NH}_3$  принята равной 207 ккал/моль<sup>17, 18</sup>.

Из установленной нами линейной зависимости между сродствами к протону молекулы и потенциалом ионизации (при условии, что центр протонизации совпадает с центром ионизации) получается  $\text{РА}(\text{H}_2\text{NON}) = 199.7$  ккал/моль.

Неэмпирический расчет с полной оптимизацией геометрии на базисе STO-3G протонированной формы 0-метилгидроксил-амина с учетом корреляционных соотношений из работы<sup>20</sup> позволяет предсказать  $\text{РА}_{\text{exp}}(\text{MeONH}_2) = 204.6$  ккал/моль ( $\text{РА}_{\text{calc}} = 253.2$ ). Установленное экспериментально<sup>22</sup> методом ИДР значение сродства к протону этого соединения практически совпадает (205.4 ккал/моль) как с указанной величиной, так и с величиной (206 ккал/моль), предсказанной в работе<sup>9</sup> на основе линейной зависимости между РА и  $\text{IP}_V$ .

Разница между экспериментальной величиной РА для этого соединения и средней величиной  $\text{РА}_{\text{exp}}$  для  $\text{H}_2\text{NON}$  составляет 9.0 ккал/моль, что вполне сравнимо с эффектом замены атома водорода на метильную группу ( $\sim 8$  ккал/моль) в метаноле и уксусной кислоте<sup>17</sup>.

В заключение можно отметить, что предсказанные<sup>9</sup> на основе линейной зависимости между сродствами к протону и потенциалом ионизации центра протонирования величины РА для  $\text{NONMe}_2$  и  $\text{MeONMe}_2$  составляют, соответственно 214 и 220 ккал/моль.

Авторы благодарны Я.Я. Виллему за снятие ФЭ спектра  $\text{NONMe}_2$ .

#### Литература

1. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, Реакц. способн. орган. соедин., 20, 45 (1983).
2. У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, Там же, 20, 204 (1983).
3. У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель, Там же, 20,

226(1983).

4. У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Там же, 20, 355(1983).
5. У.Х. Мельдер, И.А. Коппель. Там же, 20, 474 (1983).
6. У.Х. Мельдер, И.А. Коппель. Там же, 21, 34(1984).
7. У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Там же, 24, 94 (1987).
8. У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер, И.А. Коппель. Там же, 24, 213(1987).
9. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, Р.Й. Пиквер. Там же, 17, 460(1980).
10. K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata, Handbook of Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules, Japan Scientific Societies Press, Tokyo; Halsted Press, New York, 1981.
11. P. Rademacher, B. Freckmann, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 19, 251 (1980).
12. I.F. Olsen, J.M. Howell, J. Fluorine Chem., 12, 123(1978),
13. K.-H. Hellwege, A.M. Hellwege (Eds.), Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976.
14. I.A. Zoltewicz, L.W. Deady, J. Am. Chem. Soc., 94, 2765 (1972).
15. R. Hoffmann, Acc. Chem. Res., 4, 1 (1971).
16. L. Radom, W.J. Hehre, J.A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 93, 289 (1971); *ibid.*, 94, 2371 (1972).
17. K. Kimura, S. Katsumata, J. Chem. Phys., 67, 1225 (1977).
18. M.S. Gordon, J. Am. Chem. Soc., 91, 3122 (1969).
19. H. Johansson, P.A. Kollman, J.F. Liebman, S. Rothenberg, J. Am. Chem. Soc., 96, 3750 (1974).
20. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер, В.А. Пальм. Там же, 22, 3(1985)
21. R.A. Whiteside, M.J. Frisch, J.S. Binkley et al., CMU Quantum Chemistry Archive, 2nd Edition, 1981, CMU, Pittsburgh, PA, 15213.
22. И.А. Коппель. Докторская диссертация. Москва, 1986.
23. И.А. Коппель, У.Х. Мельдер. Реакц. способн. орган. соединений., 18, 43 (1981).



24. J.E. DelBene, M.J. Frisch, K. Raghavachari, J.A. Pople,  
J. Phys. Chem., 86, 1529 (1982).

УДК 541.133.08

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК АМИНОКИСЛОТ  
НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Х. Куура, М.М. Карельсон

Тартуский государственный университет, Лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, 202400, Эстонская ССР

Поступило 2 декабря 1987 г.

Измерен дифференциально-кондуктометрический эффект при добавлении глицина,  $\beta$ -аланина и  $\beta$ -аминомасляной кислоты к растворам хлорида калия при 25°C.

Обсуждена зависимость полученных параметров  $V_s$ , характеризующих влияние цвиттерионной добавки на структуру раствора, от строения соответствующей аминокислоты.

В ряде работ<sup>1--4</sup> приведены результаты дифференциально-кондуктометрического исследования малых добавок неэлектролитов в воде и неводных растворителях.

При этом обнаружены характерные линейные зависимости между мольными объемами  $V_s$ , характеризующими влияние добавляемого неэлектролита на структуру данного однотипного растворителя, и собственными объемами  $V_i$  молекул соответствующих неэлектролитов. Оказывается, что полученные величины  $V_s$  в воде хорошо коррелируются с разными параметрами гидрофобного эффекта для электронейтральных органических веществ ( $\pi$ ,  $\log P$ )<sup>5</sup>. Следовательно, величины  $V_s$  могут также применяться в качестве параметров гидрофобности.

Поэтому значительный практический интерес представляет

дифференциально-кондуктометрическое исследование влияния малых биомолекул на структуру растворов электролитов в разных растворителях. В данной работе приведены результаты измерения влияния добавок некоторых аминокислот на электропроводность водных растворов хлорида калия.

### Экспериментальная часть

В методе дифференциальной кондуктометрии определяется величина

$$Y = \frac{k \cdot 10^3}{C_s} \left( \frac{1}{R_0 + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right), \quad (1)$$

где  $k$  обозначает постоянную измерительной ячейки ( $\text{см}^{-1}$ ),  $C_s$  является концентрацией маленькой добавки исследуемого вещества ( $\approx 10^{-2}$  моль/л), а  $R_0$  и  $R_x$  омическими сопротивлениями раствора до и после добавления исследуемого вещества, соответственно.  $\Delta R$  является поправочным членом, учитывающим изменение сопротивления раствора, которое обусловлено добавлением исследуемого вещества. Ранее показано<sup>1</sup>, что величина  $Y$  просто связана с объемом переструктурирования растворителя данным добавляемым веществом,  $V_s$ :

$$Y = V_s \cdot \mathcal{K}, \quad (2)$$

где  $\mathcal{K}$  является удельной электропроводностью чистого раствора электролита данной концентрации. Молярный объем  $V_s$  соответствует той доле от общего объема раствора, в которой имеет место изменение проводящей активности ионов электролита в соответствии с двухструктурной моделью растворов<sup>6</sup>. В случае положительных значений  $V_s$  ионы переходят из проводящего состояния в непроводящее, а в случае отрицательных значений  $V_s$  происходит обратное явление. Параметр  $V_s$  характеризует, таким образом, специфическое влияние добавляемого вещества на структуру раствора.

Для измерения электропроводности использовалась ранее описанная аппаратура<sup>7</sup>. Все измерения проводились при температуре  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , поддерживаемой с точностью  $\pm 0,001^\circ\text{C}$ . Для предотвращения поглощения влаги из воздуха измерительная ячейка была изолирована трубками с ангидроном. По-



стоянная ячейки была  $19,40 \text{ см}^{-1}$ . Для измерения сопротивления более разбавленных растворов использовалось параллельное сопротивление ( $R_p = 9907,0 \text{ }\Omega$ ) к измерительной ячейке. Эффект разбавления  $\Delta R$  в формуле (I) учитывался согласно ранее приведенной процедуре<sup>2</sup>.

Для приготовления растворов применялись препараты глицина,  $\beta$ -аланина и  $\gamma$ -аминомасляной кислоты фирмы "Реанал" (Венгрия).

В качестве препарата воды применялся деионизованный бидистиллят.

Использовался хлорид калия марки осч.

### Обсуждение результатов

Результаты экспериментальных измерений влияния аминокислот на электропроводность водных растворов хлорида калия приведены в таблицах I--3. Следует отметить, что для всех исследованных соединений (глицин,  $\beta$ -аланин,  $\gamma$ -аминомасляная кислота) хорошо соблюдается пропорциональная зависимость между величиной  $\gamma$  и удельной электропроводностью раствора  $\kappa$  (см. рис. I). Поэтому из наклонов этих зависимостей можно определить постоянное значение параметра  $V_s$  для каждого соединения в широком промежутке изменения концентрации фонового электролита (0,01--3,0 моль/л). Численные значения этих параметров приведены также в таблицах I--3.

Из предыдущих работ<sup>1--4</sup> известно, что в случае неэлектролитных добавок к растворам электролитов обнаруживается линейная зависимость между объемами переструктурирования  $V_s$  и собственными объемами химически однотипных добавок (гидроксильные соединения, апротонные растворители и т.д.). В случае гидроксильных добавок к водным растворам эта линейная зависимость имеет следующий вид<sup>1</sup>:

$$V_s = -27,9 + 11,5 \sum R_D, \quad (3)$$

где  $\sum R_D$  -- оценка собственного объема исследуемой добавки по сумме инкрементов молекулярной рефракции<sup>8</sup>. Для цвиттер-ионных добавок к водным растворам наблюдаются, однако, значительные отклонения от зависимости (3) в сторону меньших зна-

Таблица I

Значения дифференциальных электропроводностей  $\gamma$  для  
глицина в водных растворах хлорида калия при 25°C

$c_{KCl}$ (моль/л)	$\alpha \cdot 10^2$ (ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\gamma$	$\bar{V}_s$ (см <sup>3</sup> /моль)
0,013	0,180	0,151	84,1
0,055	0,722	0,685	94,9
0,116	1,471	1,29	88,1
0,234	2,830	2,48	87,6
0,57	6,524	5,70	87,4
0,87	9,597	8,50	88,6
2,00	20,484	19,11	93,2
3,22	30,712	27,82	90,6
			$\bar{V}_s = 89,3 \pm 3,5$

Таблица 2

Значения дифференциальных электропроводностей  $\gamma$  для  
β-аланина в водных растворах хлорида калия при 25°C

$c_{KCl}$ (моль/л)	$\alpha \cdot 10^2$ (ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> )	$\gamma$	$\bar{V}_s$ (см <sup>3</sup> /моль)
0,012	0,171	0,256	150,0
0,054	0,704	1,05	149,2
0,120	1,511	2,26	149,6
0,18	2,210	3,21	145,3
0,50	5,681	7,92	139,4
1,07	11,565	16,60	143,5
1,86	19,037	28,24	148,3
3,12	29,789	45,11	151,4
			$\bar{V}_s = 147,1 \pm 4,1$

Таблица 3

Значения дифференциальных электропроводностей  $\chi$  для  $\mu$ -аминомасляной кислоты в водных растворах хлорида калия при 25°C

$C_{KCl}$ (моль/л)	$\chi \cdot 10^2$ ( $cm^{-1} cm^{-1}$ )	$\chi$	$V_s$ ( $cm^3/моль$ )
0,012	0,171	0,346	202,3
0,051	0,674	1,56	231,5
0,110	1,457	3,24	222,4
0,20	2,614	5,64	215,7
0,49	5,613	12,50	222,7
0,81	11,758	26,11	222,0
1,88	19,389	43,03	221,8
2,79	27,639	55,59	201,1
			$\bar{V}_s = 217,5 \pm 10,6$

чений  $V_s$  при равном с гидроксильным соединением собственном объеме (см. рис, 2). Согласно применяемой нами интерпретации влияния маленьких добавок на структуру раствора это указывает на меньшее структурообразующее влияние аминокислот в водном растворе по сравнению с электронейтральными гидроксильными соединениями. В таблице 4 приведены соответствующие вклады в величину  $V_s$ :

$$\Delta V_s = V_s(\text{цвиттерион}) - V_s(\text{гидроксил}), \quad (4)$$

где  $V_s(\text{гидроксил})$  вычислен из зависимости (3) для гипотетического гидроксильного соединения с равным цвиттериону значением  $\sum R_D$ . Эти вклады по знаку совпадают с соответствующими вкладами для разных аммониевых и алкиламмониевых ионов, вычисленных исходя из данных работ<sup>9, 10</sup>. Это указывает на то, что ответственной за отрицательными отклонениями от зависимости (3) для цвиттерионов (более структуру-разрыхля-



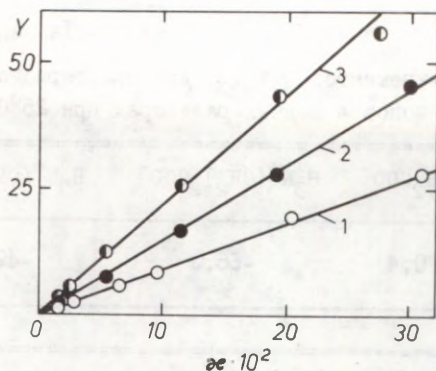


Рис. 1. Соблюдение пропорциональной зависимости между величинами  $\gamma$  и удельной электропроводностью раствора  $\alpha$  для некоторых цвиттерионных соединений в водных растворах хлорида калия при 25°C. (1 — глицин, 2 — в-аланин, 3 —  $\gamma$ -аминомасляная кислота).

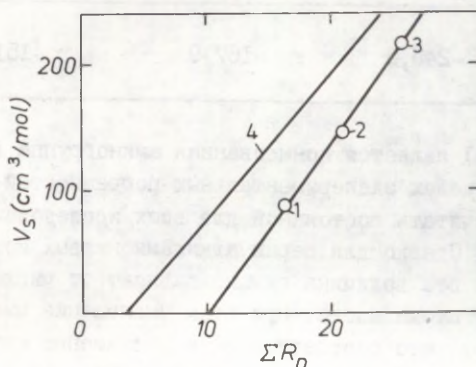


Рис. 2. Зависимость между величинами  $V_s$  и собственными объемами цвиттерионных соединений ( $\Sigma R_D$ ). (1 — глицин, 2 — в-аланин, 3 —  $\gamma$ -аминомасляная кислота, 4 — прямая для электронейтральных гидроксильных соединений).

Таблица 4

Значения инкрементов  $\Delta V_s(4)$  для цвиттерионов и алкил-аммониевых ионов в водных растворах при 25°C

Ион	$H_3N^+CH_2COO^-$	$H_3N^+(CH_2)_2COO^-$	$H_3N^+(CH_2)_3COO^-$
$\Delta V_s$	-70,4	-66,0	-49,1
Ион	$NH_4^+$	$C_2H_5NH_3^+$	$(C_2H_5)_2NH_2^+$ $(C_2H_5)_3NH^+$
$\Delta V_s$	-85,0	-116,7	-117,9 -154,9
Ион	$(C_2H_5)_4N^+$	$C_5H_5NH^+$	$(OHCH_2CH_2)_3NH^+$
$\Delta V_s$	-240,0	-167,9	-151,6

ище влияние) является ионизованная аминогруппа в их молекулах. В пределах экспериментальных погрешностей величину  $\Delta V_s$  можно считать постоянной для всех исследованных трех аминокислот. Однако для серии алкил-аммониевых ионов разной замещенности эта величина сильно зависит от числа водородных атомов у атома азота. При этом уменьшение числа водородных атомов, что соответствует и уменьшению способных к образованию водородных связей центров в молекуле, приводит к значительному повышению структуру-разрыхляющей способности соответствующих ионов.

Результаты данного исследования показывают применимость дифференциальной кондуктометрии для количественного выявления сольватационных особенностей цвиттерионов и других полиэлектролитных, биологически важных соединений.

## Литература

1. М.М. Карельсон. Этот журнал, 14, вып. 1(49), 79 (1977).
2. М.М. Карельсон, Х. Куура, Этот журнал, 20, вып. 3(71), 388 (1983).
3. М.М. Карельсон, Х. Куура. Этот журнал, 21, вып. 3(75), 330 (1984).
4. Х. Куура, М.М. Карельсон. Этот журнал, 23, вып. 4(84), 472 (1986).
5. C. Hansch, A.J. Leo, Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology, J. Wiley & Sons, N.Y., 1979.
6. М.М. Карельсон, Этот журнал, 21, вып. 2(74), 168 (1984).
7. Д.Л. Халдна, В.А. Пальм. Докл. АН СССР, 135, 667 (1960).
8. Справочник химика, т. I, ГХТИХЛ. М.-Л., 1962, с. 391.
9. М.М. Карельсон, В.А. Пальм, Д.Л. Халдна. Этот журнал, 9, вып. 3(33), 831 (1972).
10. Д.Л. Халдна, Л.Р. Орaste. Этот журнал, 14, вып. 3(51), 357 (1977).



УДК 541.12.038+541.127

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ  
 $\alpha$ -АЛКИЛАКРОЛЕИНОВ

И.И.Ятчишин, Я.Н.Пириг, Р.Г.Макитра

Львовский политехнический институт  
Отделение физико-химии и технологии горючих ископаемых  
ИХ АН УССР им. В.Л.Писаржевского, г.Львов

Поступило 11 ноября 1987 г.

Исследована кинетика окисления акролеина, метакролеина и этилакролеина надуксусной кислотой в 12 растворителях. Скорость окисления увеличивается с ростом электрофильности, полярности и поляризуемости растворителя, но уменьшается с ростом его самоассоциации. Реакция идет через стадию образования надуксусной кислотой донорно-акцепторного комплекса с альдегидом, электрофильная сольватация которого благоприятствует протеканию реакции.

В отличие от радикальных реакций окисления альдегидов кислородом, превращение их в кислоты путем взаимодействия с надуксусной кислотой является реакцией гетеролитической. В работах Н.М.Эмануэля и сотр.<sup>1-3</sup> показано, что ацетальдегид, взаимодействуя с надуксусной кислотой, образует промежуточный продукт, превращающийся затем постепенно в две молекулы уксусной кислоты, однако строение промежуточного продукта не выяснено.

Определенные сведения о механизме реакций окисления альдегидов надкислотами может дать изучение влияния среды на кинетику процесса. Однако, в отличие от реакций надкис-

лот с олефинами (эпоксидирование по Прилежаеву) или окисления ими сульфидов, литературные сведения о влиянии растворителей на скорость окисления альдегидов надкислотами почти отсутствуют. Только в<sup>3</sup> сообщается, что скорость реакции заметно уменьшается в среде ацетона, нитрометана и метанола по сравнению с толуолом или  $\text{CCl}_4$ , вероятно, вследствие образования ими водородной связи с надуксусной кислотой. За прошедшие со времени этой публикации 30 лет в этой области не появилось ни одного исследования. В настоящей работе приведены результаты исследований по влиянию среды на скорость окисления ненасыщенных альдегидов (акролеина, метакролеина,  $\alpha$ -этилакролеина) надуксусной кислотой (НУК) (таблица).

### Экспериментальная часть

Реакцию проводили в термостатированном реакторе при соотношении реагентов I:I, концентрации надуксусной кислоты и альдегида 2-3 моль/л. Для предотвращения процесса полимеризации в реакционную смесь добавляли гидрохинон в количестве 1% от массы альдегида.

При окислении метакролеина в уксусной кислоте константы скорости реакции в присутствии гидрохинона и без него не выходят за пределы погрешности измерений ( $20^\circ\text{C}$ ):  $(1,17 \pm 0,03) \cdot 10^3$  и  $(1,21 \pm 0,03) \cdot 10^3$  л/моль·мин соответственно. Было также установлено, что надуксусная кислота при  $20^\circ\text{C}$  в условиях опытов практически не разлагается. Степень превращения исходных веществ составляла 70-80%. Скорость расходования надуксусной кислоты при окислении ненасыщенных альдегидов описывается уравнением реакции второго порядка. Концентрацию надуксусной кислоты по ходу процесса определяли иодометрическим методом. Состав продуктов окисления контролировали хроматографически<sup>4</sup>.

В результате окисления в индифферентных растворителях образуются только ненасыщенные кислоты и в незначительных количествах (1-3%) эпоксиальдегиды и низшие карбоновые кислоты. При окислении в спиртах кроме непредельных кислот образуются сложные эфиры ненасыщенной кислоты и взятого

Таблица

Константы скорости реакции окисления  $\alpha$ -алкилакролеинов надуксусной кислоты  
при 20 °С в различных растворителях

№ пп	Растворитель	$E_T$	Константы скорости, $k \cdot 10^3$ л/моль·мин		
			акролеин	метакролеин	этилакролеин
I.	Хлороформ	39,1	$1,41 \pm 0,05$	$0,87 \pm 0,04$	$0,74 \pm 0,05$
2.	Тетрахлорметан	42,5	$1,43 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,05$
3.	Хлорбензол	37,5	$1,75 \pm 0,10$	$1,06 \pm 0,09$	$0,77 \pm 0,06$
4.	Бензол	34,5	$1,85 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,10$	$0,74 \pm 0,03$
5.	Диоксан	36,0	$1,44 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,08$
6.	Ацетон	42,2	$1,77 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,02$	$0,82 \pm 0,02$
7.	Этилацетат	38,1	$2,98 \pm 0,03$	$0,62 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,04$
8.	Метанол	55,5	$4,31 \pm 0,10$	$2,33 \pm 0,01$	$1,68 \pm 0,02$
9.	Этанол	51,9	$4,95 \pm 0,10$	$2,66 \pm 0,01$	$1,94 \pm 0,03$
10.	Пропанол	50,7	$6,39 \pm 0,20$	$2,72 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,08$
II.	Вода	63,1	$4,28 \pm 0,20$	$1,58 \pm 0,10$	$1,44 \pm 0,12$
12.	Уксусная кислота	51,2	$1,78 \pm 0,05$	$1,17 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,01$



спирта с выходом 10-15% по альдегиду.

### Обсуждение результатов

Как видно из таблицы, скорость процесса, в отличие от данных работы<sup>3</sup>, максимальна в спиртах и минимальна в этилацетате и других донорных растворителях, однако, в общем, константы скоростей различаются между собой не более, чем в 4 раза. Скорости окисления  $\alpha$ -алкилакролеинов в 1,5-2 раза ниже, чем акролеина.

Следует отметить, что изучение реакции проводилось в концентрированных, 2-3 м растворах, т.е. содержание реагентов и продуктов реакции составляло 30-50% реакционной смеси. Соответственно, в смеси преобладает взаимодействие альдегид-надкислота, ведущее в пределе к образованию соединения. Однако на равновесие взаимодействия оказывает влияние сольватация реагентов и реакционного комплекса молекулами среды, на что указывают заметные, в 3-4 раза, различия в скоростях взаимодействия в различных растворителях. Так как соотношение реагентов во всех изученных случаях равно 1:1 и молярная их концентрация в смеси практически одинакова, можно было попытаться установить количественную связь между скоростью реакции и физико-химическими характеристиками растворителей.

Попытка увязать скорость процесса с эмпирической мерой эффективности ("полярности") среды - параметром  $E_T$  Димрота-Райхардта<sup>5</sup> к успеху не привела (рисунок). Как видно из рисунка, какой-либо отчетливой зависимости между  $\lg k$  и  $E_T$  нет. Растворители можно разделить на две группы. В одну входят вещества, обладающие меньшей сольватирующей способностью, нежели уксусная кислота. Скорость процесса в них практически не зависит от величины  $E_T$ , что, возможно, обусловлено присутствием в растворе примеси уксусной кислоты, внесенной вместе в НУК, и образующейся в ходе реакции, в результате чего степень участия этих растворителей в общей сольватации незначительна в пользу преобладающей сольватации  $CH_3COOH$ . Во вторую группу входят спирты и вода, обладающие  $E_T$  сравнимым или большим, чем для уксусной кислоты

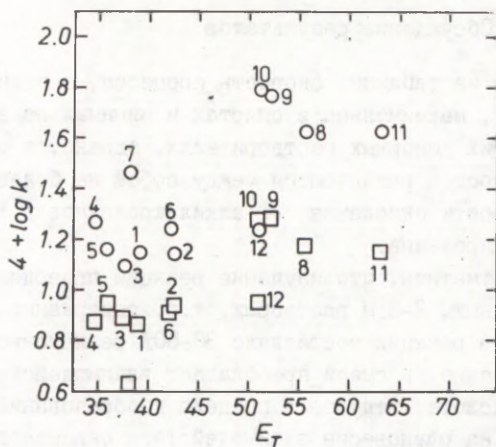


Рис. Зависимость логарифма константы скорости окисления  $\alpha$ -алкилакролеинов от параметра  $E_T$ :  $\circ$  для акролеина,  $\square$  для  $\alpha$ -этилакролеина. №№ точек соответствуют №№ растворителей в таблице.

( $E_T = 51,2$ ) и ускоряющие процесс. Однако это ускоряющее действие ослабевает с ростом величины  $E_T$ . Можно предположить, что ускоряющее действие связано со специфической сольватацией гидроксилсодержащими растворителями переходного состояния альдегид-надкислота.

С целью более детального выяснения характера влияния растворителей и происходящих в них сольватационных процессов, полученные результаты были обработаны посредством линейного пятипараметрового уравнения свободных энергий:

$$\lg k = a_0 + a_1 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} + a_3 \cdot \delta^2 + a_4 \cdot B + a_5 \cdot E$$

учитывающего способность растворителя к специфической и неспецифической сольватации<sup>6</sup>, а также к самоассоциации<sup>7</sup>, в котором  $n$  и  $\epsilon$  — показатель преломления и диэлектрическая проницаемость растворителя,  $B$  и  $E$  — его основность и электрофильность по<sup>6</sup>,  $\delta^2$  — плотность энергии когезии

в  $\frac{\text{ккал}}{\text{л}}$ . В случае акролеина степень связи для всех растворителей низкая: величина общего коэффициента корреляции равна всего  $R = 0,946$ , однако исключение из рассмотрения наиболее отклоняющихся данных для двух растворителей (хлороформа (№ I) и пропанола (№ IO) позволяет получить удовлетворительное значение коэффициента корреляции:

$$\lg k = -3.089 + 0.580 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 0.758 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0.00174 \cdot \delta^2 + \\ - 0.004 \cdot B + 0.041 \cdot E; \quad N=9; \quad R=0.974; \quad s=0.081$$

Парные коэффициенты корреляции по отдельным параметрам  $r_{01} = 0,678$ ;  $r_{02} = 0,770$ ;  $r_{03} = 0,627$ ;  $r_{04} = 0,451$ ;  $r_{05} = 0,879$ . Таким образом, определяющее влияние на скорость процесса оказывает электрофильная сольватация промежуточного состояния, однако, определенное "корректирующее" влияние оказывают и другие сольватационные процессы. В частности, повышение основности среды снижает скорость процесса (знак "минус" при соответствующем члене уравнения регрессии) вследствие связывания молекулы НУК, подобно тому, как это происходило в процессе эпексидирования<sup>9</sup>.

Проверка значимости входных параметров уравнения путем их последовательного исключения показывает на относительно низкую значимость поляризуемости и основности среды. Влияние растворителя удовлетворительно описывается трехпараметровым уравнением, учитывающим, кроме электрофильной сольватации, только полярность и плотность энергии когезии растворителя:

$$\lg k = -2,929 + 0,556 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0,00076 \cdot \delta^2 + 0,034 \cdot E$$

$$N = 9, \quad R = 0.957; \quad s = 0.089$$

Исключение остальных параметров уравнения понижает степень связи более заметно, до  $R < 0.95$ .

Для других альдегидов получены соответственно уравнения:

а) для метилакролеина

$$\lg k = -4.271 + 4.264 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 0.496 \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - 0.00174 \cdot \delta^2 + \\ + 0.063 \cdot E$$



$$N = 11; \quad R = 0.955; \quad s = 0.085; \quad r_{OE} = 0.700$$

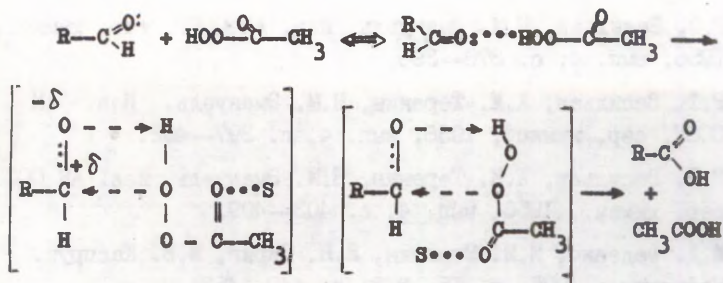
б) для этилакролеина (после исключения данных для  $CCl_4$  (№ 2) и этилацетата (№ 7))

$$\lg k = -3.541 + 1.131 \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + 0.459 \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} - 0.000113\delta^2 + \\ + 0.042 \cdot E$$

$$N = 9; \quad R = 0.957; \quad s = 0.087 \quad r_{OE} = 0.795$$

Таким образом, сольватационные эффекты для окисления всех трех ненасыщенных альдегидов имеют одинаковую природу. Определяющим фактором является электрофильная сольватация промежуточного комплекса, повышающая скорость превращения, на что указывают максимальные парные коэффициенты корреляции по этому параметру и наибольшее понижение величины общего коэффициента корреляции при исключении этого параметра. Повышает скорость процесса (знак "плюс" при соответствующем члене уравнения) также увеличение полярности среды, благоприятствующей разделению зарядов в промежуточном реакционном комплексе. Плотность энергии когезии среды во всех случаях снижает скорость процесса, что, вероятно связано не столько с затратой энергии на образование полости (cavity) для помещения промежуточного реакционного комплекса, сколько с необходимостью разрыва ассоциатов спирта, так как только мономерные молекулы могут сольватировать реакционный комплекс. В малополярных растворителях №№ 1-7 величины  $\delta^2$  близки, изменяются в пределах 0.08-0.11 ккал/л, в то время как в спиртах и в воде они в 2-5 раз больше.

В случае окисления альдегидов первой стадией является образование комплекса с водородной связью между альдегидом и ациклической формой НУК<sup>I-3</sup>. В дальнейшем происходит приближение кислородного атома пероксидной группы к электрондефицитному атому углерода альдегида и перегруппировка комплекса в продукты реакции<sup>4</sup>, которой способствуют как электрофильная сольватация растворителем карбонильного атома кислорода надкислоты, так и неспецифическая сольватация, содействующая разделению зарядов в комплексе:



где S — молекула растворителя.

В отличие от реакции эпексидирования олефинов НУК<sup>8</sup>, в нашем случае роль основности среды незначительна. Низкая скорость процесса в ароматических растворителях и незначительность влияния основности среды позволяют высказать предположение об определенном различии механизма реакции окисления альдегидов НУК и реакции эпексидирования олефинов. В то время, когда при эпексидировании происходит комплексообразование по двойной связи олефина с циклической формой НУК (механизм *butterfly* — "бабочки")<sup>9</sup> и основные растворители снижают скорость взаимодействия вследствие превращения активной циклической формы НУК в неактивную, то карбонильная группа альдегидов является значительно более сильным донором электронов, нежели двойная связь C=C, олефинов, и связь с НУК осуществляется легче, вероятнее всего с образованием водородной связи по неподеленной электронной паре. Тем не менее незначительное снижение скорости в сильноосновных растворителях (этилацетат, ацетон) и знак "минус" при члене с параметром основности позволяет предполагать возможность определенной конкуренции за молекулу НУК между окисляемым альдегидом и основным растворителем. Вероятно, что в растворителях большей основности, нежели исследованные, например, диметилформамид, скорость процесса понизится более заметно.

## Литература

1. Р.Ф. Васильев, Н.М. Эмануэль. Изв. АН СССР, сер. химич., 1956, вып. 4, с. 378—396.
2. Р.Ф. Васильев, А.И. Теренин, Н.М. Эмануэль. Изв. АН СССР, сер. химич., 1956, вып. 4, с. 397—402.
3. Р.Ф. Васильев, А.И. Теренин, Н.М. Эмануэль. Изв. АН СССР, сер. химич., 1956, вып. 4, с. 403—409.
4. М.Д. Федевич, И.И. Ятчин, Я.Н. Пириг, М.В. Каспрук. Нефтехим., 1975, т. 15, № 3, с. 449—453.
5. Х. Райхарт. Растворители в органической химии. М.: Химия, 1973, 150 с.
6. В.А. Пальм. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977, с. 87—126.
7. Р.Г. Макитра, В.Я. Жуковский, Я.Н. Пириг. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, вып. 5, с. 1262—1265.
8. Р.Г. Макитра, Я.Н. Пириг. Ж. физ. хим., 1978, т. 52, вып. 3, с. 785—787.
9. В.М. Lynch, К.Н. Pausacker. J. Chem. Soc., 1955, No 5, p. 1525—1531.



УДК 531.1:547.835 + 545.33:661.721.4

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛ- АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

III. Кинетика реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-*N*-фенилантраниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан-вода

А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Е.Е.Микитенко

Харьковский государственный фармацевтический  
институт

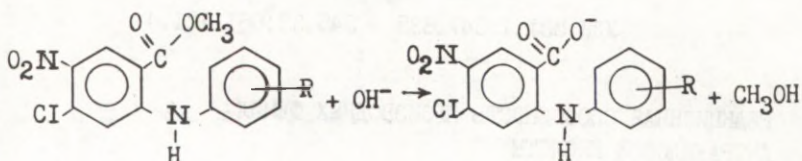
г. Харьков, УССР

Поступило 3 декабря 1987 г.

Исследована кинетика реакции щелочного гидролиза 8 производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-*N*-фенилантраниловой кислоты в смешанном растворителе диоксан-вода в интервале температур 45–85°С. Рассчитаны бимолекулярные константы скорости реакций, энергия, энтальпия, энтропия и свободная энергия активации, проанализировано влияние электронной природы и положения заместителей в неантраниловом фрагменте молекулы субстрата на эти параметры. Установлено, что изученная реакционная серия подчиняется единому уравнению Гаммета для 2' и 4'-заместителей. Показано соблюдение изокинетического соотношения с энтальпийным типом контроля, определена изокинетическая температура.

В продолжение серии работ<sup>1-2</sup> по изучению реакционной способности биологически активных производных фенилантраниловой кислоты исследована кинетика реакции щелочного гидролиза 2',4'-производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-*N*-фенил-

антраниловой кислоты в смешанном растворителе диоксан-вода (60 объемных % диоксана) при различных температурах (45–85°С). Реакция протекает по уравнению:



Процесс описывается кинетическим уравнением второго порядка:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \quad (1)$$

где  $a, b$  – начальные концентрации эфира и щелочи (моль/л) соответственно;

$x$  – текущая концентрация продукта реакции (моль/л);

$t$  – время (сек.);

$k$  – константа скорости реакции (л/моль·сек).

Разделение переменных и интегрирование уравнения (1) позволяет определить константу скорости реакции:

$$k = \frac{2,303}{t(b-a)} \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (2)$$

Полученное значение  $k$  корректируется на объемное расширение растворителя при изменении температуры от 25°С до  $t$ °С умножением на фактор  $\gamma = d_{25}/d_t$

где  $d_{25}, d_t$  – плотность бинарного растворителя диоксан-вода при температурах 25° и  $t$ °С.

Константы скорости реакции рассчитывались по изменению концентрации гидроксида натрия во времени по уравнению (2). Концентрации нуклеофила и субстрата варьировались, но величина константы скорости реакции при этом оставалась постоянной в пределах ошибки эксперимента. Следовательно изучаемая реакция – второго порядка.

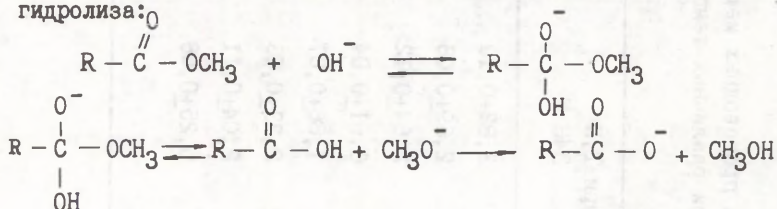
На константы скорости исследованной реакционной серии существенное влияние оказывает электронная природа и поло-

Таблица I. Константы скорости реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-N-фенилантралиновой кислоты при различных температурах

R	$k \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ сек}^{-1} \text{ при } T, \text{ K}$				
	318 K	328 K	338 K	348 K	358 K
H	0,80 $\pm$ 0,02	1,47 $\pm$ 0,07	2,45 $\pm$ 0,08	3,82 $\pm$ 0,10	6,92 $\pm$ 0,12
4'-CH <sub>3</sub>	0,50 $\pm$ 0,03	0,95 $\pm$ 0,04	1,78 $\pm$ 0,07	2,69 $\pm$ 0,08	4,79 $\pm$ 0,10
3',4'-CH <sub>3</sub>	0,46 $\pm$ 0,03	0,81 $\pm$ 0,06	1,48 $\pm$ 0,04	2,64 $\pm$ 0,12	3,98 $\pm$ 0,10
4'-Cl	1,37 $\pm$ 0,12	2,45 $\pm$ 0,09	3,80 $\pm$ 0,06	6,61 $\pm$ 0,04	9,55 $\pm$ 0,11
2',4'-CH <sub>3</sub>	0,32 $\pm$ 0,03	0,59 $\pm$ 0,05	1,10 $\pm$ 0,08	1,86 $\pm$ 0,07	3,16 $\pm$ 0,10
2'-CH <sub>3</sub>	0,45 $\pm$ 0,04	0,76 $\pm$ 0,07	1,38 $\pm$ 0,11	2,23 $\pm$ 0,03	3,76 $\pm$ 0,05
2'-OCH <sub>3</sub>	0,35 $\pm$ 0,03	0,63 $\pm$ 0,04	1,05 $\pm$ 0,07	2,04 $\pm$ 0,11	3,31 $\pm$ 0,09
2'-Cl	1,04 $\pm$ 0,08	1,95 $\pm$ 0,09	3,02 $\pm$ 0,11	5,25 $\pm$ 0,08	8,13 $\pm$ 0,08



жение заместителей в неантраниловом фрагменте молекулы (табл.1): введение донорных заместителей уменьшает скорость процесса, акцепторные заместители оказывают обратное действие, т.к. вызывают стабилизацию аниона производных фенилантраниловой кислоты за счет большей делокализации его заряда. Следовательно для реакции щелочного гидролиза производных 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты подтверждается известный из литературы<sup>3</sup> В<sub>AC</sub>2 механизм щелочного гидролиза:



Интересно отметить, что эфиры с 2'-заместителями имеют меньшую реакционную способность, чем с 4'-заместителями.

Количественная оценка влияния электронной природы заместителей на реакционную способность метиловых эфиров 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты проводилась по уравнению Гаммета (табл.2) для 2',4'-производных отдельно и совместно.

Из данных таблицы 2 следует, что величины реакционного параметра  $\rho$  положительны при всех изученных температурах, что подтверждает В<sub>AC</sub>2 механизм щелочного гидролиза данной реакционной серии. 2' и 4'-производные метиловых эфиров 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты подчиняются уравнению Гаммета с высокими коэффициентами корреляции. Величины  $\rho$  для 2' и 4'-производных невелики, что объясняется удаленностью заместителей от реакционного центра субстрата. Обращает внимание близость величин  $\rho$  для реакции щелочного гидролиза 4'-производных в-диметиламиноэтилового эфира 4-хлор-N-фенилантраниловой кислоты, метиловых эфиров 2',4'-производных 4-нитро-N-фенилантраниловой кислоты и 2',4'-производных 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты. Это, вероятно, связано с близким механизмом передачи электронных

Таблица 2. Параметры уравнения Гаммета реакции щелочного гидролиза метиловых эфиров 4-хлор-5-нитро-*N*-фенилантраниловой кислоты в растворителе диоксан-вода при различных температурах  $\lg k = \lg k_0 + \rho \sigma$

T, K	$\rho$	$\lg k^0$	$r$	$S$
318 <sup>a</sup>	1,104 $\pm$ 0,022	-3,060 $\pm$ 0,049	0,9968	0,023
328 <sup>a</sup>	1,078 $\pm$ 0,012	-2,844 $\pm$ 0,026	0,9983	0,016
338 <sup>a</sup>	0,927 $\pm$ 0,017	-2,617 $\pm$ 0,038	0,9952	0,024
348 <sup>a</sup>	0,923 $\pm$ 0,021	-2,400 $\pm$ 0,048	0,9922	0,030
358 <sup>a</sup>	0,852 $\pm$ 0,019	-2,191 $\pm$ 0,042	0,9927	0,027
318 <sup>b</sup>	0,982 $\pm$ 0,022	-2,926 $\pm$ 0,057	0,9948	0,030
328 <sup>b</sup>	0,961 $\pm$ 0,010	-3,187 $\pm$ 0,026	0,9989	0,014
338 <sup>b</sup>	0,860 $\pm$ 0,031	-2,708 $\pm$ 0,079	0,9873	0,042
348 <sup>b</sup>	0,842 $\pm$ 0,026	-2,467 $\pm$ 0,066	0,9907	0,035

Продолжение таблицы 2.

1	2	3	4	5
358 <sup>б</sup>	0,771±0,023	-2,263±0,057	0,9918	0,030
318 <sup>в</sup>	1,046±0,019	-3,139±0,042	0,9826	0,046
328 <sup>в</sup>	1,018±0,020	-2,941±0,045	0,9810	0,049
338 <sup>в</sup>	0,917±0,024	-2,655±0,053	0,9650	0,058
348 <sup>в</sup>	0,882±0,031	-2,504±0,025	0,9612	0,065
358 <sup>в</sup>	0,833±0,019	-2,221±0,043	0,9723	0,047

а - коррелировались данные для 4'-производных

б - коррелировались данные для 2'-производных

в - коррелировались данные для 2' и 4'-производных совместно



Таблица 3. Кинетические параметры активации ( $E_A$  и  $\ln A$ ) реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-*N*-фенилантраниловой кислоты

R	$E_A$ кДж/моль	$\ln A$	r	S
H	49,8±0,5	11,7±1,6	0,9988	0,048
4'-CH <sub>3</sub>	52,7±0,5	12,4±1,9	0,9986	0,054
3',4'-CH <sub>3</sub>	52,2±0,4	12,1±1,5	0,9991	0,043
4'-Cl	47,4±0,5	11,3±1,7	0,9984	0,052
2',4'-CH <sub>3</sub>	54,6±0,2	12,6±0,6	0,9997	0,015
2'-CH <sub>3</sub>	50,5±0,3	11,4±0,9	0,9996	0,027
2'-OCH <sub>3</sub>	53,8±0,4	12,4±1,7	0,9988	0,052
2'-Cl	48,4±0,4	11,4±1,3	0,9991	0,039

влияний заместителей на реакционный центр. Величины  $\rho$  для 2'-заместителей ниже, чем для 4'-заместителей, но различия невелики. Поэтому была проведена совместная корреляция для соединений с 2',4'-заместителями. Она оказалась также статистически значимой (проверка по F-критерию Фишера<sup>4</sup>), хотя значения коэффициента корреляции ниже, а величины дисперсии S выше, чем в случае раздельной корреляции. Величина  $\rho$  с ростом температуры уменьшается.

Для всех соединений данной реакционной серии соблюдается уравнение Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \quad (3)$$

Рассчитанные по уравнению (3) величины энергии активации  $E_A$  и предэкспоненциального фактора A приведены в таблице 3. Введение электронодонорных заместителей в молекулу эфира вызывает закономерное увеличение энергии активации, электроноакцепторные заместители вызывают обратный эффект. Корреляция же зависимости  $E_A$  от  $\sigma$ -констант Гаммета статистически недостоверна.

По уравнению Эйринга<sup>5</sup> рассчитаны энтальпия ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропия ( $\Delta S^\ddagger$ ) активации, свободная энергия активации ( $\Delta G^\ddagger$ ) вычислена по второму началу термодинамики. Полученные данные приведены в таблице 4. Энтропия активации для всех соединений отрицательна, что еще раз подтверждает  $B_{AC}2$  механизм изученной реакции. Большие абсолютные значения  $\Delta S^\ddagger$  позволяют предположить образование высокосимметричного интермедиата. Введение акцепторных заместителей в молекулу вызывает возрастание абсолютного значения  $\Delta S^\ddagger$  и уменьшение  $\Delta H^\ddagger$ . Небольшие значения  $\Delta H^\ddagger$  свидетельствуют о синхронности исследованной реакции. Линейная корреляция  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  от  $\sigma$ -констант заместителей статистически недостоверна. Влияние заместителей на величину свободной энергии активации аналогично их влиянию на  $\Delta H^\ddagger$ . Интересно отметить, что энтальпийный и энтропийный вклады в величину  $\Delta G^\ddagger$  близки.

Для проверки существования изокINETического соотношения в исследованной реакционной серии исследовались корреляции

Таблица 4. Термодинамические параметры активации ( $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ) реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты.

R	$\Delta G^\ddagger$ кдж/моль					$\Delta H^\ddagger$ кдж/моль	$\Delta S^\ddagger$ дж/град	$\tau$	$\sigma$	$T \Delta S$ кдж/моль
	318K	328K	338K	348K	358K					318K
H	96,9	98,5	100,0	101,6	103,2	47,0 $\pm$ 0,4	-157 $\pm$ 2	0,9670	0,047	-49,9
4'-CH <sub>3</sub>	98,1	99,7	101,2	102,7	104,2	49,9 $\pm$ 0,2	-152 $\pm$ 1	0,9994	0,033	-48,2
3',4'-CH <sub>3</sub>	98,4	99,9	101,5	103,0	104,6	49,4 $\pm$ 0,4	-154 $\pm$ 3	0,9989	0,043	-49,0
4'-Cl	95,4	97,1	98,7	100,3	102,0	43,4 $\pm$ 0,4	-164 $\pm$ 2	0,9987	0,043	-52,0
2',4'-CH <sub>3</sub>	99,4	100,9	102,4	103,9	105,4	51,8 $\pm$ 1,3	-150 $\pm$ 4	0,9998	0,015	-47,6
2'-CH <sub>3</sub>	98,5	100,1	101,7	103,3	104,9	47,7 $\pm$ 0,8	-160 $\pm$ 6	0,9996	0,026	-50,8
2'-OCH <sub>3</sub>	99,1	100,7	102,2	103,7	105,2	51,0 $\pm$ 0,4	-151 $\pm$ 3	0,9986	0,052	-48,1
2'-Cl	96,2	97,8	99,4	101,0	102,6	45,6 $\pm$ 1,6	-159 $\pm$ 2	0,9990	0,039	-50,6



$\Delta H^\ddagger - \lg k_T$ ,  $\Delta H^\ddagger - \Delta S^\ddagger$ ,  $\rho - 1/T$  (табл.5). Их линейный характер доказан методом регрессионного анализа с использованием  $F$ -критерия Фишера. Вычисленные из этих зависимостей значение изокINETической температуры  $B$ , близки к значениям вычисленным независимым путем по уравнению<sup>6</sup> (табл.6):

$$\lg k_{T_2} = \text{const} + x \lg k_{T_1}$$

Величина  $B$  лежит выше опытного интервала температур, что свидетельствует об энтальпийном типе контроля для реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро- $N$ -фенилантраниловой кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Очистка растворителей и контроль степени их чистоты описаны ранее<sup>1</sup>.

Метилловые эфиры 4-хлор-5-нитро- $N$ -фенилантраниловой кислоты синтезировались по известной методике<sup>7</sup>. Чистота их контролировалась элементным анализом, методом тонкослойной хроматографии в системах (уксусная кислота-вода 1:1, пропанол-вода 1:1) на пластинках "Silufol"

Для приготовления растворов гидроксида натрия использовался твердый гидроксид натрия, очищенный от карбонатов по методу<sup>8</sup>.

**Кинетические измерения** проводились по методике<sup>1</sup>. Концентрация гидроксида натрия в растворе определялась потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 водным раствором  $HgCl_2$ . Кинетика реакции изучена при 45, 55, 65, 75, 85°C. Опыты проводились в трехкратной повторности и включали 6-8 измерений (глубина превращения не менее 80%). Оценка точности полученных параметров осуществлялась методом математической статистики для малых выборок<sup>4</sup> (доверительная вероятность 0,95). Линейные уравнения обрабатывались методом наименьших квадратов на микрокалькуляторе "Электроника МК-52" с использованием стандартных программ<sup>9</sup>.

Таблица 5. Определение изокINETической температуры. Корреляционные параметры уравнений  $y = a + bx$  зависимости кинетических и активационных параметров реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты и изокINETическая температура  $\vartheta$ .

x	y	a	b	r	S	K
$lg K_{318}$	$\Delta H^\ddagger$	$(10,0 \pm 1,1) \cdot 10^3$	$(-11,8 \pm 0,4) \cdot 10^3$	0,915	0,91	657
$lg K_{328}$	$\Delta H^\ddagger$	$(14,1 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$(-11,5 \pm 0,4) \cdot 10^3$	0,915	1,10	686
$lg K_{338}$	$\Delta H^\ddagger$	$(13,1 \pm 1,4) \cdot 10^3$	$(-12,8 \pm 0,5) \cdot 10^3$	0,925	1,16	683
$lg K_{348}$	$\Delta H^\ddagger$	$(15,0 \pm 1,3) \cdot 10^3$	$(-13,2 \pm 0,5) \cdot 10^3$	0,905	1,12	701
$lg K_{358}$	$\Delta H^\ddagger$	$(16,0 \pm 1,4) \cdot 10^3$	$(-14,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$	0,918	1,25	700
$\Delta S^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$(56,4 \pm 1,1) \cdot 10^3$	$556 \pm 16$	0,931	3,78	556
I/T	$\vartheta$	$-0,872 \pm 0,068$	$609 \pm 22$	0,987	0,032	698

Коррелировались данные для 2' и 4'-производных совместно.

Таблица 6. Определение изокINETической температуры  $\beta$ . Корреляционные параметры уравнения  
 $\lg k_{T_2} = \text{const} + x \lg k_{T_1}$  реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира  
 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты.

Температура, К		x	r	S	в К
$T_1$	$T_2$				
318	338	0,885	0,9889	0,029	657
328	348	0,858	0,9944	0,023	551
328	358	0,798	0,9973	0,015	560
338	358	0,896	0,9941	0,022	731
348	358	0,914	0,9865	0,033	517

Коррелировались данные для 2',4'-производных совместно.



## Литература

1. А.Н.Гайдукевич, Е.Н.Свечникова, Г.П.Казаков, Т.А.Костина. Реакц.способн.орг.соедин. 23, 442 (1986)
2. А.Н.Гайдукевич, Г.П.Казаков, А.А.Кравченко, Е.Е.Микитенко, Е.Н.Свечникова, Г.Сим. Тезисы докл. XV Украинской респ. конференции по органической химии, Ужгород, 1986, с.353.
3. Р.Кери, Р.Сандберг. Углубленный курс органической химии М., "Химия", 1981, с.300.
4. Е.Н.Львовский. Статистические методы построения эмпирических формул. "Высшая школа", М., 1982.
5. Г.Эйринг. Основы химической кинетики. "Мир", М., 1983.
6. В.А.Бальм. Основы количественной теории органических реакций. Л., "Химия", 1977.
7. Синтез и превращения гетероатомсодержащих органических соединений. Баку, 1981, с.68
8. А.Альберт, Е.Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М., "Химия", 1964.
9. Я.К.Трохименко. Программирование микрокалькуляторов "Электроника МК-52" и "Электроника МК-61", "Техника", 1987.

УДК 541.124/127+547.821

НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У ТЕТРАКООРДИНАЦИОННОГО АТОМА  
СЕРЫ. II. РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ТИОАЛКОГОЛЯТ-ИОНОВ

Ю.С.Симаненко, Т.М.Прокопьева, И.А.Белоусова,  
В.А.Савелова, А.Ф.Попов, Г.С.Сакулин

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР,  
г.Донецк, 340114

Поступило 23 ноября 1987 г.

Проведен кинетико-термодинамический анализ тиаалкоголиза арилсульфонатов. Установлено, что реакция включает нуклеофильную атаку тиаалкоголят-иона на тетракоординационный атом серы сульфоната, а наличие в молекуле нуклеофила таких кислотно-основных центров как  $\text{-COO}^\ominus$ ,  $\text{>N}$ ,  $\text{>NH}$  и  $\text{OH}$ -групп не оказывает внутримолекулярного содействия переносу сульфонильной группы. Скорость тиаалкоголиза слабо зависит от структуры атакующего нуклеофила ( $\beta_N = 0.25$ ) и природы уходящей группы ( $\beta_X = -0.32$ ). Количественное сопоставление реакционной способности  $\text{RS}^\ominus$ -анионов и аминов  $\text{RNH}_2$  показывает, что тиаалкоголят-ионы более эффективные нуклеофилы, и прослеживается полная аналогия в характере влияния заместителей в нуклеофиле на скорость переноса ацильной и сульфонильной групп. Установлено, что в отличие от аминолита арилсульфонатов переходное состояние для тиаалкоголиза является ранним и обсуждены факторы, контролирующие скорость нуклеофильной атаки тиаалкоголят-ионами.

Тиаалкоголят- и тиаарилат-анионы выступают в качестве эффективных нуклеофильных реагентов по отношению к субстратам различной природы<sup>1-6</sup>. Будучи высоко поляризуемыми нуклеофилами они аномально быстро реагируют с "мягкими" субстратами, а с арилвинилсульфонами<sup>1</sup> и арилтиоизоцианатами<sup>2</sup> скорость реакции почти в  $10^4$  раз больше, чем скорость взаимодействия со структурноподобными алкоголят-анионами. Однако, повышенная реакционная способность тиаалкоголят-ионов по сравнению с аминами

и алкоголят-анионами была обнаружена и в реакциях с кислородными и тиоловыми эфирами карбоновых кислот<sup>3,4</sup>, при присоединении к карбонильной группе альдегидов<sup>5</sup>, а в случае 4-нитрофенил-4'-толуолсульфоната (НФТС) тиофенолят-ион реагирует в 100 раз быстрее, чем алифатические амины близкой основности, незначительно уступая по реакционной способности таким  $\alpha$ -нуклеофилам как оксимат-ионы<sup>6</sup>. Еще более высокая нуклеофильность тиоалкоголят-иона, соизмеримая с нуклеофильностью гипохлорит- и ацетгидроксамат-анионов, отмечалась и в реакции тиобутилат-иона с дисульфонами<sup>7</sup>. Указанные субстраты вряд ли можно отнести к классу "мягких" электрофилов (скорее наоборот - это "жесткие" субстраты), и потому, с точки зрения поставленной задачи<sup>8</sup> - научно-обоснованного поиска высокоэффективных нуклеофильных реагентов и каталитических систем, способных быстро расщеплять стабильные в воде субстраты, - представлялось целесообразным провести детальное кинетическое исследование реакции нуклеофильного замещения у тетракоординационного атома серы с участием тиоалкоголят-анионов и ариловых эфиров 4-толуолсульфокислоты. Как известно<sup>9</sup>, ариловые эфиры 4-толуолсульфокислоты являются "жесткими" электрофилами, они стабильны в воде, и, следовательно, информация об их взаимодействии с нуклеофилами различной природы может быть полезной для выяснения факторов, контролирующих реакционную способность "мягких" легко поляризуемых нуклеофилов - тиоалкоголят-ионов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Характер влияния кислотно-основных свойств замещенных меркаптоспиртов на их скорость реакции с ариловыми эфирами 4-толуолсульфокислоты был прослежен на примере взаимодействия меркаптопроизводных с НФТС. Кинетический анализ этого процесса указывает, что реагирующей формой тиоловых спиртов выступают тиоалкоголят-анионы, а скорость реакции возрастает как с увеличением суммарной концентрации тиоспирта, так и с ростом pH среды (рис. I, 2). Реакция протекает только с разрывом связи серы с уходящей группой (4-нитрофенолят-ионом) и, следовательно, включает нуклеофильную атаку на тетракоординационный атом серы НФТС.



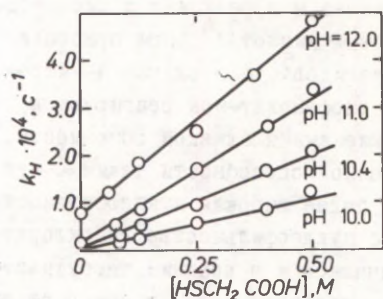


Рис.1. Зависимость наблюдаемых констант скорости псевдопервого порядка  $k_H \cdot s^{-1}$  для реакции тиогликолевой кислоты с НФТС от  $[HSCH_2COOH]_0$  при различных значениях pH;  $25^\circ C$ ,  $\mu=1.0$  (KCl)

По крайней мере, ни в одном случае не удалось зарегистрировать продуктов реакции, отвечающих нуклеофильной атаке на ароматический атом углерода 4-нитрофенильного ядра. Отсутствие дейтериевого изотопного эффекта растворителя для реакции с участием метилового эфира тиогликолевой кислоты ( $k_2(H_2O)/k_2(D_2O)=1.03$ ) также согласуется с заключением о том, что имеет место нуклеофильное замещение, а не общесловный катализ гидролиза НФТС тиоалкоголят-ионом.

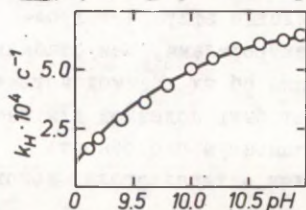


Рис.2. pH-Профиль для реакции меркаптоэтанола с НФТС;  $25^\circ C$ ,  $\mu=1.0$  (KCl);  $[HOCH_2CH_2SH]_0=1.0$ , M

Количественная оценка реакционной способности тиоалкоголят-ионов (№1-4, табл.1) не вызывает затруднений, поскольку наблюдаемая скорость реакции подчиняется уравнению (1), а знание  $pK_a$  их сопряженных кислот дает возможность проводить реакцию при оптимальных значениях pH, находить концентрации реагирующих тиоалкоголят-ионов и, следовательно, рассчитывать величины  $k_2$ ,  $M^{-1}s^{-1}$ .

$$k_H = k_2 [RCH_2S^{\ominus}] = \frac{k_2 K_a}{K_a + a_{H^{\oplus}}} [RCH_2SH]_0 \quad (1)$$

Однако ситуация существенно отличается для цистеина, цистеинамина и N,N-диэтилцистеинамина, которые существуют в водных растворах в виде четырех форм (схема 2), причем три из них -

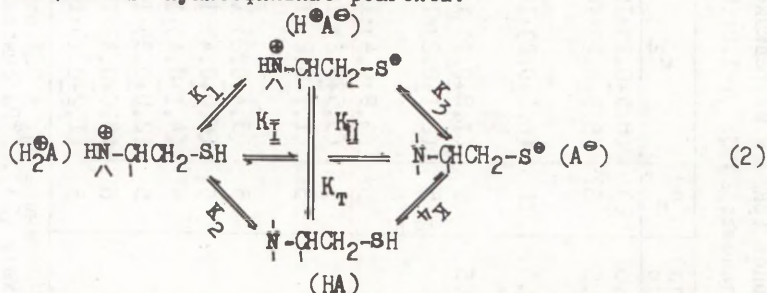
Таблица I

Условия проведения эксперимента, основность тиоалкоголят-ионов ( $pK_a$ ) и их реакционная способность ( $k_2$ ,  $M^{-1} \cdot c^{-1}$ ) по отношению к НФТС в 5% водном этаноле;  $25^\circ C$ ;  $\mu = 1.0$  (KCl)

№ п/п	Нуклеофил	$pK_a$	pH	$[RCH_2SH]_0^a)$	$n^b)$	$k_2$
1.	$^{\ominus}OOCCH_2-S^{\ominus}$	$10.20 \pm 0.06$	10.0-12.0	0.06-0.5	20	$(8.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
2.	$CH_3CONHCHCH_2-S^{\ominus}$ $COO^{\ominus}$	$9.63 \pm 0.03$	9.6-10.0	0.06-0.5	8	$(8.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
3.	$HOCH_2CH_2-S^{\ominus}$	$9.58 \pm 0.03$ $10.02 \pm 0.06^B)$	9.2-11.0	0.05-1.0	11	$(6.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
4.	$CH_3OOCCH_2-S^{\ominus}$	$7.70 \pm 0.03$	10.0	0.05-0.5	5	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$
5.	$^{\ominus}NH_3CHCH_2-S^{\ominus}$ $COO^{\ominus}$	$8.45^{\Gamma)}$	9.0-10.2	0.5	5	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
6.	$NH_2CHCH_2-S^{\ominus}$ $COO^{\ominus}$	$9.91^{\Delta)}$	10.8-11.8 9.0-10.2	0.5 0.5	5 5	$(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} e)$ $(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} e)$
7.	$NH_2CHCH_2SCH_3$ $COO^{\ominus}$	$8.77 \pm 0.04$	8.7-10.0	0.5	5	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$
8.	$^{\ominus}NH_3CH_2CH_2-S^{\ominus}$	$8.49^{\Gamma)}$	9.0-10.0	0.5	5	$(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
9.	$NH_2CH_2CH_2-S^{\ominus}$	$9.85^{\Delta)}$	10.4-11.6	0.5	5	$(6.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
10.	$NH_2CH_2CH_2SCH_3$	$9.50 \pm 0.03$	9.5-10.5	0.5	5	$(4.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$
11.	$(C_2H_5)_2NH(CH_2)_2-S^{\ominus}$	$8.11^{\Gamma)}$	8.5-9.8	0.2	5	$(2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
12.	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2-S^{\ominus}$	$9.70^{\Delta)}$	10.0-10.5	0.2	6	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
13.	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_2SCH_3$	$9.71 \pm 0.06$	10.7	0.2	5	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$

Примечания.  $a)$  Суммарная концентрация тиоспирта.  $b)$  Число опытов.  $B)$  Величина  $pK_a$  в 30% этаноле.  $\Gamma)$  Значение  $pK_1$  (см. схему (2)).  $\Delta)$  Значение  $pK_4$  (см. схему (2)).  $e)$  Рассчитаны по уравнению (12) (см. рис. 4).

цвиттер-ионная  $\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ , нейтральная  $\text{HA}$  и моноанионная  $\text{A}^{\ominus}$  – потенциальные нуклеофильные реагенты.



Наличие в молекулах цистеина, цистеинамина,  $N,N$ -диэтилцистеина двух кислотно-основных центров –  $\text{SH}$  и  $\text{N}$  приводит к тому, что в зависимости от  $\text{pH}$  среды с  $\text{HFTC}$  может реагировать либо аминогруппа форм  $\text{HA}$  и  $\text{A}^{\ominus}$ , либо тиоалкоголятная группа  $\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$  и  $\text{A}^{\ominus}$ -форм. В соответствии с этим скорость реакции будет описываться соотношением:

$$\begin{aligned}
 k_{\text{H}} &= k_{\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}}[\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}] + k_{\text{HA}}[\text{HA}] + k_{\text{A}^{\ominus}}[\text{A}^{\ominus}] = \\
 &= k_{\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}} \frac{K_T}{1+K_T} \mathcal{L}_{\text{HA}^{\oplus}}[\text{A}]_0 + k_{\text{HA}} \frac{1}{1+K_T} \mathcal{L}_{\text{HA}^{\oplus}}[\text{A}]_0 + k_{\text{A}^{\ominus}} \mathcal{L}_{\text{A}^{\ominus}}[\text{A}]_0, \quad (3)
 \end{aligned}$$

где  $[\text{A}]_0$  – суммарная концентрация меркаптопроизводного, вводимого в реакцию систему,  $K_T$  – константа таутомерного превращения цвиттер-иона  $\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$  в нейтральную форму  $\text{HA}$ ,  $\mathcal{L}_{\text{HA}^{\oplus}}$  – доля меркаптопроизводного, находящегося в виде нейтральной и цвиттер-ионной форм ( $[\text{HA}^{\oplus}] = [\text{HA}] + [\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}]$ ),  $\mathcal{L}_{\text{A}^{\ominus}}$  – доля меркаптопроизводного, находящегося в виде моноанионной формы  $\text{A}^{\ominus}$ , а  $k_{\text{A}^{\ominus}} = k_{\text{N}} + k_{\text{S}^{\ominus}}$  – характеризует суммарную реакционную способность амин- и тиоалкоголятной групп в моноанионе  $\text{A}^{\ominus}$  и имеет размерность константы скорости второго порядка. Количественное описание этого сложного многопоточного процесса, протекающего с образованием тиоловых эфиров и сульфонамидов 4-толуолсульфокислоты, оказывается возможным, если известны реакционные способности аминогруппы в формах  $\text{HA}$  и  $\text{A}^{\ominus}$  и "микроскопические" константы ионизации  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  и  $K_4$ , ответственные за накопление в системе ионогенных форм  $\text{HA}$ ,  $\text{H}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$  и  $\text{A}^{\ominus}$  (уравнения (4–6)).



$$[HA] = \frac{1}{1+K_T} \cdot \frac{K_I a_{H^+}}{K_I K_{II} + K_I a_{H^+} + a_{H^+}^2} [A]_0 = \frac{1}{1+K_T} \alpha_{HA^+} [A]_0 \quad (4)$$

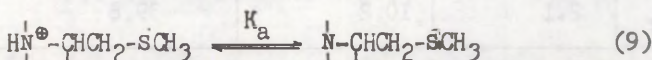
$$[H^+ A^{\ominus}] = \frac{K_T}{1+K_T} \cdot \frac{K_I a_{H^+}}{K_I K_{II} + K_I a_{H^+} + a_{H^+}^2} [A]_0 = \frac{K_T}{1+K_T} \alpha_{HA^+} [A]_0 \quad (5)$$

$$[A^{\ominus}] = \frac{K_I K_{II}}{K_I K_{II} + K_I a_{H^+} + a_{H^+}^2} [A]_0 = \alpha_{A^{\ominus}} [A]_0 \quad (6)$$

Поэтому анализ этих процессов осуществлялся в два этапа. Первоначально методом потенциометрического титрования определялись "макроскопические" константы кислотной ионизации  $K_I$  и  $K_{II}$  (7,8) для цистеина, цистеина и N,N-диэтилцистеина и константы равновесия для их S-метилпроизводных (9), моделирующих стадию ионизации, характеризуемую величиной  $K_2$ .

$$K_I = \frac{([H^+ A^{\ominus}] + [HA]) a_{H^+}}{[H_2 A]} = K_I + K_2 \quad (7)$$

$$K_{II} = \frac{[A^{\ominus}] a_{H^+}}{([H^+ A^{\ominus}] + [HA])} = \frac{K_3 K_4}{K_3 + K_4} \quad (8)$$



Поскольку изменение стандартной свободной энергии превращения  $H_2 A$  в  $A^{\ominus}$  не зависит от пути перехода, а  $pK_I + pK_3 = pK_2 + pK_4 = pK_I + pK_{II}$ , то, исходя из соотношений (7), (10), (11) и измеренных величин  $K_I$ ,  $K_{II}$ ,  $K_a$  (при условии  $K_a = K_2$ ), можно рассчитать "микроскопические" константы ионизации  $K_I$ ,  $K_3$  и  $K_4$  (табл.2).

$$K_3 = \frac{K_I K_{II}}{K_I - K_2} = \frac{K_I K_{II}}{K_I} \quad (10)$$

$$K_4 = \frac{K_I K_{II}}{K_I - K_I} = \frac{K_I K_{II}}{K_2} \quad (11)$$

Затем для S-метильных производных цистеина, цистеина и N,N-диэтилцистеина определялись константы скорости второго порядка, количественно характеризующие реакционную спо-

способность аминогруппы по отношению к НФТС. Найденные константы скорости второго порядка могут быть аппроксимированы как величины  $k_{HA}$  для их неметилированных аналогов, и убедительным доводом в пользу этого служит то обстоятельство, что значения  $\lg k_2$  для данных нуклеофилов попадают на бренстедовскую зависимость для реакции НФТС с аминами (рис.3).

Таблица 2

Величины "микроскопических", "макроскопических" констант ионизации, а также константы таутомерного равновесия для цистеина, цистеамина и N,N'-диэтилцистеамина в 5% водном этаноле; 25°C;  $\mu=1.0$  (KCl)

$pK_a$	Цистеин	Цистеамин	N,N'-Диэтилцистеамин
$pK_I$	$8.28 \pm 0.04$	$8.45 \pm 0.03$	$8.10 \pm 0.04$
$pK_{II}$	$10.40 \pm 0.03$	$10.90 \pm 0.06$	$11.30 \pm 0.06$
$pK_I$	8.45	8.49	8.11
$pK_2$	$8.77 \pm 0.04$	$9.50 \pm 0.03$	$9.71 \pm 0.06$
$pK_3$	10.23	10.86	11.29
$pK_4$	9.90	9.85	9.69
$K_T$	2.1	10.2	39.8

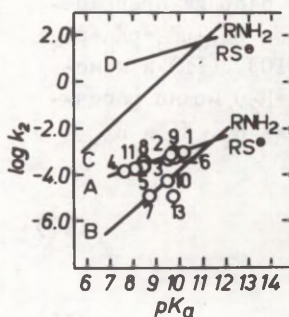


Рис.3. Бренстедовские зависимости для реакции тиоалкоголят-ионов и аминов с 4-нитрофенил-4'-толуолсульфонатом (прямые А и В; номера точек те же, что и в табл.1) и 4-нитрофенилацетатом (прямые С и D). Прямые С и D построены по данным работ<sup>4,10,11</sup>, прямая В построена по данным работы<sup>8</sup>.

Существенное отрицательное отклонение от корреляционной зависимости Бренстеда для S-метил-N,N'-диэтилцистеамина скорее всего связано с высокой чувствительностью этой реакции к стерическим эффектам заместителей<sup>6,8</sup>.

На втором этапе анализа из pH-зависимости наблюдаемых

констант скорости псевдопервого порядка определялись реакционные способности форм  $\text{H}^+\text{A}^-$  и  $\text{A}^-$ , как тиоалкоголят-анионов. Реакция проводилась в условиях (см. табл. I), когда вклады маршрутов с участием  $\text{H}^+\text{A}^-$  и  $\text{HA}$  в наблюдаемую скорость процесса были сопоставимы с вкладом маршрутов с участием  $\text{A}^-$ . Преобразовав выражение (3) к виду (I2), в координатах " $k'_{2, \text{каж}} - \alpha_{\text{A}^-}/\alpha_{\text{HA}^+}$ " легко рассчитать величины  $k_{2, \text{каж}}$  и  $k_{\text{A}^-}$  (рис. 4а).

$$k'_{2, \text{каж}} = \frac{k_{\text{H}}}{\alpha_{\text{HA}^+} [\text{A}]_0} = \left\{ k_{\text{H}^+\text{A}^-} \frac{K_{\text{T}}}{1+K_{\text{T}}} + k_{\text{HA}} \frac{1}{1+K_{\text{T}}} \right\} + k_{\text{A}^-} \frac{\alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}^+}} =$$

$$= k_{2, \text{каж}} + k_{\text{A}^-} \frac{\alpha_{\text{A}^-}}{\alpha_{\text{HA}^+}} \quad (\text{I2})$$

Исходя из значений  $k'_{2, \text{каж}}$  и измеренных величин  $K_{\text{T}}$  и  $k_{\text{HA}}$ , в дальнейшем определяли искомые константы  $k_{\text{H}^+\text{A}^-}$ . Индивидуальные константы скорости, характеризующие нуклеофильную реакционную способность анионного центра  $-\text{S}^-$  ( $k_{-\text{S}^-}$ ) и нейтрального центра  $\text{N}$  ( $k_{\text{N}}$ ) в молекуле  $\text{A}^-$ , были найдены, полагая, что поведение  $\text{A}^-$ , как амина, описывается уравнением Бренстеда<sup>8</sup>; тогда  $k_{-\text{S}^-} = k_{\text{A}^-} - k_{\text{N}}$  (см. табл. I). При  $\text{pH} \geq 10$ , когда основной формой, реагирующей с НФТС, является  $\text{A}^-$ , а вклады потоков с участием форм  $\text{H}^+\text{A}^-$  и  $\text{HA}$  малы (т.е.  $k_{2, \text{каж}} \approx 0$ ), оказывается возможным из зависимости (I2) определить только величину  $k_{\text{A}^-}$  (рис. 4б). Совпадение значений  $k_{\text{A}^-}$ , найденных в различных областях pH (см. табл. I, №6), свидетельствует о справедливости кинетического закона скорости (3).

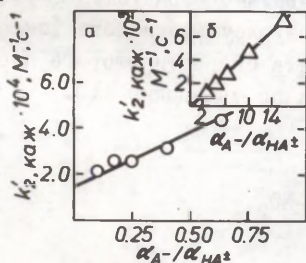


Рис. 4. Реакция НФТС с цистеином в 5% водном этаноле; 25°C;  $\mu=1.0$  (KCl). Обработка результатов измерений согласно уравнению (I2): а)  $\text{pH}=9.0-10.2$ ; б)  $\text{pH}=10.8-11.6$ .

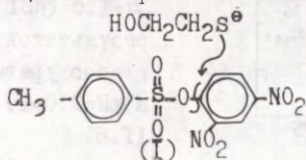
Взаимодействие 2-меркаптоэтанола с ариловыми эфирами 4-толуолсульфонокислоты было изучено в 30% по объему водном



этаноле, что обеспечивало хорошую растворимость как реагентов, так и образующихся продуктов реакции. Переход из 5% в 30% водный этанол не сказывается на нуклеофильности анионной формы меркаптопроизводного (ср. величины  $k_2$  для НФТС и 2,5-ДНФТС\*) в 5% и 30% этаноле в табл.3), хотя в этих же условиях реакционная способность аммиака по отношению к НФТС уменьшается в  $\sim 50$  раз<sup>12</sup>. По-видимому, это связано с тем, что в случае тиоалкоголиза НФТС при переходе в 30% этанол одновременно с увеличением основности уходящей группы в субстрате возрастает основность атакующего тиоалкоголят-иона (см. табл.1, 3), тогда как основность аммиака вероятно уменьшается<sup>13</sup> и при этом весьма существенно.

Скорость реакции аниона 2-меркаптоэтанола с арилтолуолсульфонатами довольно слабо зависит от основности уходящего арилат-аниона (уравнение (I3)).

$\lg k_2 = (-0.99 \pm 0.30) + (-0.32 \pm 0.04) pK_a$ ,  $S_{\text{общ}} = 0.13$ ,  $r = 0.984$  (I3)  
 При переходе от ХФТС к 2,5-ДНФТС основность уходящей группы уменьшается в  $\sim 10^5$  раз, тогда как скорость нуклеофильной атаки с разрывом  $-\text{S}(=\text{O})_2\text{Ar}$  связи возрастает всего лишь в 20 раз (см. табл.3). Однако скорость взаимодействия этого же тиола с 2,4-ДНФТС почти в  $3 \cdot 10^4$  раз больше по сравнению с 2,5-ДНФТС, хотя основности соответствующих арилат-анионов очень близки (табл.3). Причиной тому — смена механизма реакции: в отличие от арилсульфонатов №2-5 (табл.3), где атака осуществляется на атом серы сульфонильной группы, в реакции 2,4-ДНФТС тиоалкоголят-анион атакует ароматический атом углерода фенольного фрагмента с разрывом  $-\text{S}(=\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2$  связи (I). В результате этого процесса количественно и необратимо образуются 2-оксиэтил-2,4-динитрофенилсульфид и 4-толуолсульфокислота (см. экспериментальную часть), а константа скорости второго порядка для этой реакции была рассчитана по уравнению (1).



\* См. аббревиатуру в табл.3.

Таблица 3

Условия проведения эксперимента, основность уходящей группы в субстрате ( $pK_a$ ) и реакционная способность ( $k_2, M^{-1} \cdot c^{-1}$ ) 2-меркаптоэтанола по отношению к ариловым эфирам 4-толуолсульфо кислоты в 30% этаноле;  $25^\circ C$ ;  $\mu=1.0$  (KCl)

№ п/п	Субстрат	$pK_a^a)$	$\lambda, nm$	pH	$[HOCH_2CH_2SH]_c$ M	$k_2$
1.	2,4-Динитрофенил-4'-толуолсульфонат (2,4-ДНФТС)	$3.88 \pm 0.02$ (4.11)	370	6.0-9.4	0.0625-1.0	$55.7 \pm 0.1^{б)}$
2.	2,5-Динитрофенил-4'-толуолсульфонат (2,5-ДНФТС)	$5.26 \pm 0.06$ (5.22)	440	10.50 9.50	0.0625-1.0 0.1-1.0	$0.0018 \pm 0.0001$ $0.0015 \pm 0.0001^{в)}$
3.	4-Нитрофенил-4'-толуолсульфонат (НФТС)	$7.51 \pm 0.03$ (7.14)	410	9.2-11.0 9.50	0.0625-1.0 0.1-1.0	$0.0005 \pm 0.00001$ $0.00066 \pm 0.00002^{в)}$
4.	2,4-Дибромфенил-4'-толуолсульфонат (2,4-ДБФТС)	$8.56 \pm 0.02$ (7.74)	315	10.20	0.125-1.0	$0.00012 \pm 0.00001$
5.	3-Хлорфенил-4'-толуолсульфонат (ХФТС)	$9.67 \pm 0.04$ (9.02)	300	11.0	0.1-1.0	$0.000079 \pm 0.000003$

Примечания. а) Константы ионизации замещенных фенолов определены спектрофотометрическим методом в 30% этаноле; в круглых скобках приведены величины  $pK_a$  в воде<sup>12,15</sup>. б) Величина  $k_2$  характеризует скорость арилирования аниона 2-меркаптоэтанола 2,4-ДНФТС.<sup>в)</sup> Значения  $k_2$  определены в 5% этаноле.

Способность динитроарилсульфонатов выступать в качестве арилирующих агентов отмечалась и ранее<sup>14</sup>.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нуклеофильная реакционная способность тиоалкоголят-ионов по отношению к  $\text{HFTC}$  слабо зависит от их основности (см. табл. 1) и описывается соотношением Бренстеда:

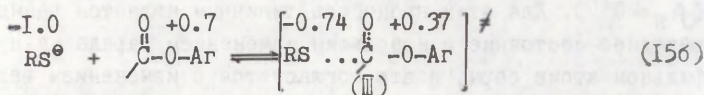
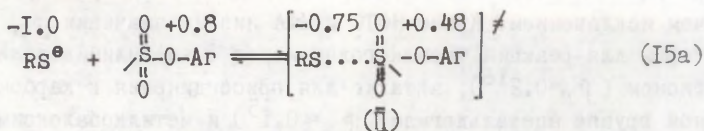
$$\lg k_2 = (-5.7 \pm 0.47) + (0.25 \pm 0.05) \text{pK}_a, \quad S_{\text{общ}} = 0.10, \quad r = 0.936 \quad (I4)$$

На одну корреляционную прямую (рис. 3) попадают данные для всех меркаптопроизводных, и это является веским доводом в пользу того, что такие кислотнo-основные группы как  $-\text{COO}^-$ ,  $>\text{N}$ ,  $>\text{NN}$  и  $-\text{OH}$ , входящие в состав цистеина, цистеамина,  $\text{N,N}$ -диэтилцистеамина, тиогликолевой кислоты и 2-меркаптоэтанона, не оказывают заметного стабилизирующего влияния в переходном состоянии лимитирующей скорость стадии тиоалкоголиза. Другими словами, эти функциональные группы каталитически индифферентны как в исследуемой реакции, так и в реакции меркаптопроизводных с 4-нитрофенилацетатом ( $\text{HFA}$ )<sup>3</sup>.

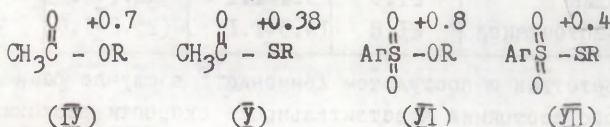
Кинетические закономерности при тиоалкоголизе и аминокислоте ариловых эфиров уксусной и 4-толуолсульфоновой кислот обнаруживают ряд общих черт. В условиях скорость определяющей атаки тиоалкоголят-ионами атома углерода карбонильной группы арилацетатов чувствительности к основности нуклеофила и уходящей группы соответственно равны  $\beta_N = 0.27^4$  и  $\beta_X = -0.33^4$ . Эти величины практически совпадают со значениями  $\beta$  при переносе 4-толуолсульфонатной группы на тиол (уравнения (I3) и (I4)). Вряд ли такое совпадение величин  $\beta$  случайно, скорее всего оно отражает подобие в структуре переходных состояний этих реакций и идентичность распределения эффективных зарядов ( $\delta$ ) на атакующей и уходящей группах в переходном состоянии. Эффективный заряд на эфирном атоме кислорода арилсульфоната в исходном состоянии был установлен как  $\delta = +0.8^{12}$ . Воспользовавшись этим значением и величиной  $\delta = -1.0$  для тиоалкоголят-аниона, нами были рассчитаны эффективные заряды на реагирующих атомах в тригональном бипирамидальном состоянии (II) для реакции переноса 4-толуолсульфонатной группы (см. схему (I5a)). Здесь же для сравнения (I5б) пока-



зано как изменяются эффективные заряды в переходном состоянии (II), когда нуклеофильная атака атома углерода тиоалкоголят-ионом является скоростью определяющей стадией<sup>4</sup>.



Установить степень подобия переходных состояний (II) и (III) реагентам или продуктам реакции оказывается возможным, если известно как изменяются эффективные заряды на реагирующих атомах при переходе от исходного состояния к продуктам реакции<sup>4</sup>. В случае образования тиоловых эфиров уксусной кислоты суммарное изменение заряда на атоме серы составляет +1.38<sup>4</sup>, на сложноэфирном атоме кислорода -1.70<sup>4</sup>. Эффективный заряд на атоме серы в тиоловых эфирах арилсульфоновых кислот неизвестен. Однако, сравнивая электроноакцепторную способность ацильной и арилсульфонильной групп в соединениях (IV) и (VI), а также (IV) и (V), можно прийти к заключению о том, что, по-видимому, и в тиоловых эфирах арилсульфоновых кислот эффективный заряд на атоме серы должен быть близок к величине  $\delta \approx +0.4$  (VII).



Поэтому образование тиоловых эфиров арилсульфоновых кислот сопровождается изменением зарядов на реагирующих атомах серы равным +1.4 и кислорода равным -1.8. Отсюда следует вывод, что скорость определяющие переходные состояния (II) и (III) являются ранними как в случае переноса ацильной группы на тиолат-анион<sup>4</sup>, так и при переносе 4-толуолсульфонатной группы, поскольку при переходе из исходных в переходные состояния (II) и (III) изменение эффективного заряда составляет  $\approx$

≈ 20%.

Низкая чувствительность к основности тиолат-анионов в реакциях с различными субстратами является скорее правилом, чем исключением. Кроме НФТС и НФА низкие значения  $\rho_N$  характерны для реакций тиоалкоголят-ионов с ацетилимидазолий-катионом ( $\rho_N \approx 0.2^{16}$ ), а также для присоединения к карбонильной группе ацетальдегида ( $\rho_N \approx 0.1^5$ ) и метилкобалоксиму ( $\rho_N \approx 0^{17}$ ). Для этих процессов типичным является раннее переходное состояние с небольшим изменением заряда на нуклеофильном атоме серы, и это согласуется с изменением величины энтропии активации при переходе от реакции НФТС с анионом 2-меркаптоэтанола к реакции с пиперидином. Разница  $T\Delta S^\ddagger$  (пиперидин) –  $T\Delta S^\ddagger$  (2-меркаптоэтанол) составляет –5 ккал/моль (см. табл. 4), т.е. переходное состояние для реакции с пиперидином является более упорядоченным, чем для процесса с участием 2-меркаптоэтанола.

Таблица 4

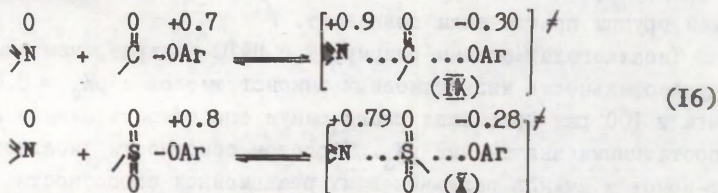
Термодинамические активационные параметры для реакции НФТС с пиперидином и 2-меркаптоэтанолом в 5% водном этаноле;  $\mu = 1.0$  (KCl)

Нуклеофил	$\Delta G^\ddagger$ (298 K) ккал/моль	$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ з.е.	$T\Delta S^\ddagger$ ккал/моль
Пиперидин	21.5	9.0 ± 1.1	-(42.1 ± 0.7)	-12.5
2-Меркаптоэтанол	21.8	14.3 ± 1.1	-(25.2 ± 1.0)	-7.5

В соответствии с постулатом Хэммонда<sup>18</sup> в случае раннего переходного состояния чувствительность скорости реакции к структурным эффектам должна быть низкой. Когда же в реакциях тиоалкоголятов с ариловыми и тиоариловыми эфирами карбоновых кислот<sup>4</sup>, метиойодидом О-ацетилпиперидин-4-альдоксима<sup>19</sup> происходит смена скорость определяющей стадии и реализуется позднее переходное состояние, чувствительность к природе тиолат-анионов возрастает ( $\rho_N \approx 0.9$ ). К сожалению, нам не удалось исследовать реакционную способность тиоалкоголят-ионов с  $pK_a$  меньшими, чем  $pK_a$  уходящей группы в НФТС, поэтому остается неясным будет ли происходить изменение симметрии

переходного состояния от реагентоподобного к продуктоподобному в исследуемой реакции, когда основность атакующего нуклеофила меньше основности уходящей группы.

В отличие от тиоалкоголиза аминолиз арилацетатов и арилсульфонатов имеет значительно более высокую чувствительность к природе атакующего амина и уходящей группы ( для аминолиза арилсульфонатов  $\beta_N=0.79^8$ ,  $\beta_X=-1.08^{12}$ ; для аминолиза арилацетатов  $\beta_N=0.9^4$ ,  $\beta_X=-1.0^{20}$ ). Высокие значения  $\beta$  при аминолизе этих двух классов "жестких" субстратов означают, что в переходных состояниях (IX) и (X) (схема (I6)) возникают почти целочисленные положительные заряды на атоме азота нуклеофила и заряды, близкие к нулю, на кислороде уходящего фенолят-иона.



Такие переходные состояния, находящиеся, по-видимому, на половине пути от реагентов к продуктам реакции, по своему зарядовому распределению и структуре напоминают промежуточные продукты присоединения, и для аминолиза был действительно получен ряд убедительных доводов в пользу того, что этот процесс стадийный и протекает с образованием тетраэдрического промежуточного продукта присоединения (ТПП), а величины  $\beta_N=0.9$  в основном отражают характер влияния заместителей на константы равновесного образования ТПП<sup>4</sup>. В то же время высокие чувствительности к природе атакующего нуклеофила и уходящей группы могут быть с успехом объяснены и в рамках согласованного механизма реакции, поскольку величины  $\beta$ , характеризующие изменения эффективных зарядов на реагирующих атомах, практически не несут в себе никакой информации о порядках образующейся и рвущейся связей с атакующей и уходящей группами в переходном состоянии. Аминолиз НФТС в 41% спирте протекает по двум параллельным маршрутам, один из которых

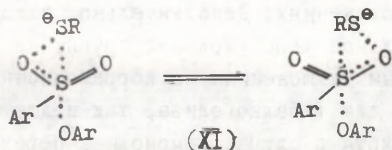


имеет второй порядок по амину<sup>6</sup>. В принципе такое поведение аминов может быть следствием образования пентакоординационного промежуточного продукта присоединения. Однако, катализ второй молекулой амина не был обнаружен ни при аминолизе  $\text{HfTC}$  в 5% спирте<sup>8</sup>, ни при аминолизе ариловых эфиров 4-толуолсульфокислоты в 30% этаноле<sup>12</sup>. Также не было получено кинетических доказательств существования промежуточных продуктов и в реакциях сультонов с замещенными фенолами, гидроксил-ионом, фосфат-анионами<sup>21</sup>. Поэтому вопрос о том, какой же все-таки механизм аминолиза арилсульфонатов реализуется – согласованный или стадийный – в настоящее время остается открытым, несмотря на тот факт, что чувствительности аминолиза арилсульфонатов и арилацетатов к природе нуклеофила и уходящей группы практически совпадают.

Тиоалкоголят-анионы реагируют с  $\text{HfTC}$  быстрее, чем амины, а нуклеофильность низкоосновных анионов тиолов с  $\text{pK}_a \approx 8.0$  почти в 100 раз превышает реакционную способность аминов с сопоставимыми значениями  $\text{pK}_a$ . С ростом основности тиоалкоголят-ионов и аминов различия в их реакционной способности сглаживаются, а корреляционные прямые А и В (рис.3) пересекаются при  $\text{pK}_a \approx 11.4$ , отвечая основности гипотетического тиоалкоголят-иона. Следовательно, при любых значениях  $\text{pK}_a$ , которые могут быть достигнуты, тиоалкоголят-анионы – более эффективные нуклеофилы, чем амины. Аналогичное поведение  $\text{RS}^-$ -ионов и аминов прослеживается и в реакции с  $\text{HfA}$  (см. рис.3), а пересечение корреляционных прямых С и Д происходит при  $\text{pK}_a \approx 11.0$ . Ясно, что такое поведение тиоалкоголят-ионов в реакциях с  $\text{HfTC}$  и  $\text{HfA}$  обусловлено более низкими для них величинами  $\beta_N$ .

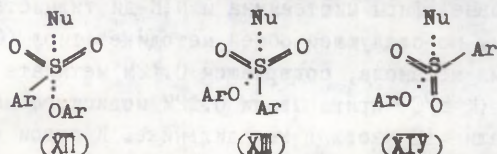
Тиоалкоголят-ионы, как и большинство "мягких", легко поляризуемых нуклеофилов, характеризуются наличием доступных  $d$ -орбиталей, которые могут акцептировать неподеленную электронную пару субстрата, выступая в качестве обобщенной кислоты Льюиса и, тем самым, стабилизировать переходное состояние реакции. Именно этот фактор может оказаться главной движущей силой, обеспечивающей высокие скорости их реакции с  $\text{HfTC}$  за счет подачи электронов с атомов кислорода сульфонильной

группы на свободные  $d$ -орбитали нуклеофильного центра тиола (XI); аналогичное переходное состояние, по-видимому, реализуется и для реакции  $RS^-$ -анионов с метилкобалоксимом<sup>17</sup>.



Такая интерпретация кинетических данных едва ли является исчерпывающей, поскольку химическое поведение  $^-\text{CH}_2\text{SH}$  и  $^-\text{CH}_2\text{OH}$ -карбанионов не может быть связано только с наличием  $(p-d)_\pi$ -взаимодействий в их молекулах, а существующие различия в свойствах этих карбанионов легко объяснимы с точки зрения более высокой поляризуемости атома серы по сравнению с кислородом и большей длины связи  $-\text{C}-\text{SH}$ <sup>22</sup>. Тем не менее, ЭПР-спектры свидетельствуют о значительной делокализации неспаренного электрона на атоме хлора в  $\beta$ -хлорэтильном радикале<sup>23</sup>; последнее позволяет предположить, что легко поляризуемые атомы, в том числе и сера, могут принимать участие в стабилизации переходных состояний типа (XI) за счет делокализации электронов на свободных  $d$ -орбиталях.

Нуклеофильная атака на тетракоординационный атом серы арилсульфонатов может приводить к образованию изомерных переходных состояний (XII-XIV), имеющих структуру бипирамиды, с различными положениями атакующей и уходящей групп.



Наиболее благоприятным направлением атаки является такое, когда атакующая и уходящая группы находятся в апикальных положениях, а атомы кислорода сульфонильной группы и углерод фенильного ядра в экваториальных, образуя основание бипирамиды (XII). Такое переходное состояние энергетически наиболее стабильно и в то же время наименее чувствительно к стерическим эффектам заместителей в уходящей группе по срав-



нению с переходными состояниями (XIII) и (XIV), в которых атакующая и уходящая группа находятся, соответственно, в апикальном и экваториальном положениях. Действительно, введение орто-заместителей в фенильное ядро уходящей группы не приводит к заметным отрицательным отклонениям на корреляционных зависимостях типа (I3) как для тиоалкоголиза, так и для аммонолиза арилсульфонатов<sup>12</sup>, хотя в случае аммонолиза переходное состояние является поздним и, следовательно, должно быть весьма чувствительным к стерическим эффектам заместителей. По-видимому, теоретические положения, объясняющие расположение полярных заместителей в вершинах бипирамидального переходного состояния реакций замещения у четырехкоординационного атома фосфора с полным основанием применимы и к пентакоординационному атому серы. Действительно, изучение органических пентакоординационных соединений серы — сульфуранов — показало, что они имеют бипирамидальную структуру и отвечают тем же правилам размещения лигандов<sup>25</sup>, которые были сформулированы для пентакоординационных соединений фосфора.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тиогликолевая кислота, метиловый эфир тиогликолевой кислоты, N,N-диэтилцистеамин, 2-меркаптоэтанол были многократно перегнаны в токе аргона. Цистеин, цистеамин, N-ацетилцистеин (товарные препараты марки "хч") использовали без дополнительной очистки. S-Метиловые эфиры цистеамина и N,N-диэтилцистеамина были синтезированы по следующей общей методике: тиол (0.1M) растворяли в 150мл метанола, содержащем 0.12M метилата натрия, и при охлаждении ( $t \approx 5^\circ\text{C}$ ) прикапывали 0.12M иодистого метила, раствор выдерживали  $\sim 12$  часов в холодильнике. К смеси добавляли метанол, насыщенный хлористым водородом, и растворитель упаривали досуха. Хлоргидраты S-метиловых эфиров цистеамина и N,N-диэтилцистеамина экстрагировали горячим изопропанолом, которые при охлаждении выпадали в виде бесцветных кристаллов. Хлоргидрат S-метилового эфира N,N-диэтилцистеамина был три раза перекристаллизован из изопропанола; т.пл.  $101-103^\circ\text{C}$ , содержание галогенид-иона в анализируемой навеске соответствует теоретическому. Хлоргидрат S-метилового эфира цистеамина



переводили в основание раствором метилата натрия в метаноле, хлористый натрий отфильтровывали, растворитель упаривали до суха, а *S*-метилловый эфир цистеина перегоняли в атмосфере аргона, т.кип. 147°C (ср. с т.кип. 146.8°C<sup>26</sup>). *S*-Метилловый эфир цистеина получен и очищен, как указано в<sup>27</sup>. Во всех случаях степень чистоты тиолов контролировали иодометрическим титрованием<sup>28</sup>; содержание сульфгидрильных групп в анализируемой навеске составляет не менее 97%.

Ариловне эфиры 4-толуолсульфокислоты получены из соответствующих фенолов (0.1M) и 4-толуолсульфохлорида (0.1M) в присутствии триэтиламина (0.1M) в абсолютном диоксане. По завершении реакции диоксан упаривали до минимального объема, и раствор выливали на лед. Выпавшие кристаллы отфильтровывали, промывали 0.1M раствором HCl и высушивали на воздухе. Ариловне эфиры 4-толуолсульфокислоты перекристаллизовывали до постоянной температуры плавления (см.табл.5).

Таблица 5

Температуры плавления и растворители для перекристаллизации ариловых эфиров 4-толуолсульфокислоты

№ п/п	Эфир	Т.пл.°C	Растворитель для перекристаллизации
1.	2,4-ДНФТС	123 (122-123 <sup>12</sup> )	Абсолютный этанол
2.	2,5-ДНФТС	116 (115-117 <sup>12</sup> )	"
3.	НФТС	98 (97-97.5 <sup>12</sup> )	"
4.	2,4-ДБФТС	120 (120 <sup>29</sup> )	Толуол-гексан
5.	ХФТС	42-43	"

Неорганические реактивы квалификации "осч" или "хч" применялись без дополнительной очистки; была использована тяжелая вода ( $D_2O$ ) и растворы хлористого дейтерия в  $D_2O$  с основным содержанием изотопзамещенного вещества 99.8%; дейтероксид натрия приготовлен, как рекомендуется в<sup>30</sup>.

Константы ионизации меркаптопроизводных были определены при 25°C, ионной силе  $\mu=1.0$ , поддерживаемой KCl в 5% этаноле, потенциометрическим, а замещенных фенолов (30% этанол;  $\mu=1.0$  (KCl)) - спектрофотометрическим методами<sup>15</sup>. Расчет

величин  $pK_a$  проводили по уравнению Хендерсона-Хассельбаха.

Контроль за ходом реакции ариловых эфиров 4-толуолсульфокислоты с нуклеофилами осуществляли УФ-спектрофотометрически по накоплению соответствующего арилат-иона при длинах волн, приведенных в табл.3, при температуре  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Во всех кинетических опытах начальная концентрация субстрата ( $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5}$ , М) была много меньше начальной концентрации нуклеофила (0.06–1.0, М). Наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка рассчитывали, как и в работе<sup>8</sup>. Растворы нуклеофильных реагентов готовили непосредственно перед каждой серией кинетических измерений, а их начальные концентрации были таковыми, что они одновременно выполняли и функции буфера; требуемые значения pH устанавливали концентрированными растворами NaOH и HCl. Ионную силу раствора фиксировали введением 1М KCl. Кислотность реакционной среды контролировали до и после каждого кинетического опыта; если по завершению реакции изменение pH превышало 0.05 единиц pH, то подобные результаты во внимание не принимались.

Анализ продуктов реакции проводили УФ-спектрофотометрически. Во всех случаях (за исключением 2,4-динитрофенил-4'-толуолсульфоната) УФ-спектры продуктов реакции совпадали со спектрами модельных растворов, составленных из предполагаемых продуктов реакции, образующихся при разрыве S–O связи ариловых эфиров 4-толуолсульфокислоты. При взаимодействии 2-меркаптоэтанола с 2,4-ДНФТС в реакционной смеси накапливаются 4-толуолсульфокислота и 2-оксиэтил-2,4-динитрофенилсульфид; последний интенсивно поглощает в той же области, что и 2,4-динитрофенолят-ион, т.е.  $\lambda = 370$  нм. Отсутствие изменений в поглощении при данной длине волны реакционной и модельной смеси, состоящей из 4-толуолсульфокислоты и 2-оксиэтил-2,4-динитрофенилсульфида, при подкислении растворов вплоть до pH  $\approx 1.0$  однозначно указывает на разрыв  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\text{Ar}$  связи, а не  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{S}}}-\text{O}-\text{Ar}$ . Таким образом, в реакции 2,4-динитрофенил-4'-толуолсульфоната с 2-меркаптоэтанолом реализуется нуклеофильная атака на углерод ароматического ядра 2,4-динитробензола, а не на тетраординационный атом серы.

Активационные параметры для реакции пиперидина и 2-меркаптоэтанола с НУТС были определены из температурной зависимости (25, 40 и 50°C) констант скоростей аминолиза и тиоалкоголиза и представлены в таблице 4.

### Литература

1. P. De Maria, A. Fini, J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part II, 1773 (1973).
2. L. Drobnica, D. Podhradsky and P. Gemeiner, Collect. Czech. Chem. Commun., 40, 3688 (1975).
3. J.W. Ogilvie, J.T. Tyson, B.S. Strauch, Biochemistry, 3, 754 (1964).
4. D.J. Hupe, W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 99, 451 (1977).
5. J.E. Lienhard, W.P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 88, 3982 (1966).
6. P. Monjoint, G. Guillot, M. Laloi-Diard, Phosphorus and Sulfur, 2, 192 (1976).
7. J.L. Kice, E. Legan, J. Am. Chem. Soc., 95, 3912 (1973).
8. Д.С. Симаненко, Т.М. Прокопьева, В.А. Савелова, А.Ф. Попов, Г.С. Сакулин, И.А. Белоусова. Реакц. способн. орган. соедин., 23, 208 (1986).
9. J.L. Kice, Adv. Phys. Org. Chem., 17, 65 (1980).
10. W.P. Jencks, M. Gichrist, J. Am. Chem. Soc., 90, 2622 (1966).
11. W.P. Jencks, J. Carriuolo, J. Am. Chem. Soc., 82, 1788 (1960).
12. N.A. Suttle, A. Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans., Part II, 1563 (1983).
13. Д. Гордон. Органическая химия растворов электролитов. Мир, 1979.
14. Р.В. Визгерт, И.М. Оздровская, С.Г. Шейко, Е.С. Митченко. Реакции нуклеофильного замещения в ряду активированных сульфоксилот. -- В кн.: Структура и реакционная способность органических соединений. Киев: Наукова думка, 1981, с. 104--140.
15. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и



## СО Д Е Р Ж А Н И Е

И.А. К о п п е л ь. Ab initio SCF LCAO мо расчеты молекул. VI. Влияние сольватационных взаимодействий на строение и основность анионов OH-кислот. ....	261
У.Х. М ё л ь д е р, И.А. К о п п е л ь, Р.Й. П и к - в е р, Д.Д. Т а п ф е р. Фотоэлектронные спектры молекул. 9. Гидроксиламины. ....	311
Х. К у у р а, М.М. К а р е л ь с о н. Исследование влияния добавок аминокислот на электропроводность водных растворов электролитов. ....	328
И.И. Я т ч и ш и н, Я.Н. П и р и г, Р.Г. М а к и т - р а. Влияние растворителей на скорость окисления $\alpha$ -алкилакролеинов. ....	336
А.Н. Г а й д у к е в и ч, Е.Н. С в е ч н и к о в а, Е.Е. М и к и т е н к о. Реакционная способность производных фенилантраниловой кислоты. III. Кинетика реакции щелочного гидролиза производных метилового эфира 4-хлор-5-нитро-N-фенилантраниловой кислоты в бинарном растворителе диоксан-вода. ....	345
Д.С. С и м а н е н к о, Т.М. П р о к о п ь е в а, И.А. Б е л о у с о в а, В.А. С а в е л о в а, А.Ф. П о п о в, Г.С. С а к у л и н. Нуклеофильное замещение у тетракоординационного атома серы. П. Реакционная способность тиалкоголят-ионов. ...	358

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Том XXIV. Вып. 3(87). Сентябрь 1987.

На русском языке.

Тартуский государственный университет,  
ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Ойиксооли, 18.

Ответственный редактор В. Палым.

Подписано к печати 12.04.1988.

МВ 02639.

Формат 60x84/16.

Бумага писчая.

Машинопись. Ротапринт.

Условно-печатных листов 7,21.

Учетно-издательских листов 8,79. Печатных листов 7,75.

Тираж 400.

Заказ № 314.

Цена 1 руб. 40 коп.

Типография ТГУ, ЗССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

1 руб. 40 коп.